



Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante

Youssef Traore

► To cite this version:

Youssef Traore. Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante. Autre. Université Grenoble Alpes, 2012. Français. <NNT : 2012GRENA008>. <tel-00733947>

HAL Id: tel-00733947

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00733947>

Submitted on 20 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Youssef TRAORE

Thèse dirigée par **Micheline DRAYE** et

Co-dirigée par **Sophie LEGEAI**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et
Environnement, Université de Savoie**
dans l'**École Doctorale SISEO**

Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante

Thèse soutenue publiquement le **02 avril 2012**,
devant le jury composé de :

Mr. Alain FAVRE-REGUILLON

MDC des Universités, CNAM Paris, Rapporteur

Mr. Jean-Yves HIHN

Pr. des Universités, Université de Besançon, Rapporteur

Mr. Stéphane PELLET-ROSTAING

Dr. de Recherche CNRS, ICSM Marcoule, Examineur

Mme Micheline DRAYE

Pr des Universités, Université de Savoie, Directeur

Mme Sophie LEGEAI

MDC des Universités, Institut Jean Lamour, Co-Directeur

Mme Nathalie KARDOS

MDC des Universités, Université de Savoie, Examineur

RESUME

Face à une croissance effrénée de la demande en indium et aux enjeux à la fois socio-économiques et politiques potentiels qu'il représente, le recyclage de l'indium contenu dans les équipements en fin de vie reste la seule alternative pour remédier à des risques de pénurie. Au-delà des aspects économique et stratégique, le recyclage de l'indium peut permettre de préserver l'environnement en évitant l'exploitation à grande échelle des gisements de minerais contenant l'indium. Par ailleurs, la toxicité de l'indium justifie à elle seule le développement de procédés de traitement de déchets en contenant. Pourtant, la récupération de l'indium à partir de déchets électroniques est actuellement assez peu développée, mis à part au Japon, où plusieurs procédés existent à l'échelle industrielle. Ces procédés sont toutefois peu respectueux de l'environnement et fortement énergivores. Dans ce travail de doctorat, le recyclage de l'indium par extraction liquide/liquide dans un liquide ionique suivie de son électrodéposition in situ nous est apparu comme un procédé prometteur, permettant de s'affranchir de l'étape souvent difficile de dés-extraction du cation métallique. Parmi les liquides ioniques que nous avons synthétisés et caractérisés, en termes de structure et de propriétés physico-chimiques, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipNTf₂) s'est avéré le plus adapté du fait de sa bonne stabilité cathodique, de sa faible viscosité, de son caractère hydrophobe et peu hygroscopique. Nous avons montré qu'en synergie avec l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) comme extractant, il est possible d'extraire plus de 90% de l'indium contenu dans une phase aqueuse 10⁻² M en HCl. Le système électrochimique In(III)/In(0) dans le BEPipNTf₂ a alors été étudié en présence de chlorures, d'eau, d'oxygène et de TOPO, espèces présentes à l'issue de l'étape d'extraction liquide/liquide de l'In(III). Une étude détaillée de l'influence des ions chlorures a notamment été réalisée, mettant en évidence la formation de chlorocomplexes d'indium lors de l'application d'un potentiel cathodique de réduction de l'In(III), ce qui modifie considérablement les caractéristiques électrochimiques du système In(III)/In(0). Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'électrodéposer de l'In(III) sous sa forme métallique dans le domaine de stabilité électrochimique du liquide ionique, et ceci de façon non réversible en présence de TOPO, dont l'électroactivité dans le domaine de potentiel correspondant porte néanmoins à croire que la réduction pourrait entraîner la présence d'impuretés organiques dans le dépôt d'indium et limiter la quantité de métal déposée.

SUMMARY

Faced with explosive growth in demand for indium and, faced with challenges to both socio-economic and political potential it represents, the recycling of indium content in the equipments of end of life remains the only alternative to address risk of shortages. Beyond the economic and strategic aspects, recycling of indium can help preserving the environment by preventing large-scale exploitation of mineral ores containing indium. In addition, the toxicity of indium alone justifies the development of methods for treating waste containing indium. However, the recovery of indium from electronic waste is currently fairly limited, except in Japan where there are several processes at an industrial scale. However, these processes are not environmentally friendly and are energy-intensive. In this PhD work, recycling of indium by liquid / liquid extraction in an ionic liquid followed by its electrodeposition in situ appeared to us as a promising process, to overcome the often difficult step of de-extraction of the metal cation. Among the ionic liquids that we have synthesized and characterized in terms of structure and of physicochemical properties, 1-butyl-1-ethylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (BEPipNTf₂) has been shown most suitable because of its cathodic stability, its low viscosity, its hydrophobic and weakly hygroscopic character. We have shown that in synergy with the trioctylphosphine oxide (TOPO) as extractant, it is possible to extract more than 90% of the indium contained in a 10⁻² M HCl aqueous phase. The electrochemical system In(III)/In(0) in the BEPipNTf₂ was then studied in the presence of chlorides, of water, of oxygen and of TOPO, which are the species present after the liquid/liquid extraction step of the In(III). A detailed study of the influence of chloride ions has been particularly carried out, highlighting the formation of chlorocomplexes of indium when applying a cathodic potential of reduction of In(III), which significantly changes the electrochemical characteristics of the system In(III)/In(0). The results obtained show that indium (III) can be electrodeposited in its metallic form in the range of electrochemical stability of the ionic liquid and that this is non-reversible in presence of TOPO, whose electroactivity in the corresponding potential range suggests that the reduction could result in the presence of organic impurities in the deposition of indium and could limit the amount of metal deposited.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
Chapitre I. L'INDIUM, UN METAL CRITIQUE	15
I.1. Les applications de l'indium et de ses composés	16
<i>I.1.1. Revêtements ITO</i>	17
<i>I.1.2. Matériaux semi-conducteurs</i>	17
<i>I.1.3. Alliages métalliques</i>	17
<i>I.1.4. Autres utilisations</i>	18
I.2. Les ressources en indium	18
<i>I.2.1. Ressources primaires</i>	18
I.2.1.1. Minéraux sources	18
I.2.1.2. Minerais sources	19
I.2.1.3. Réserves mondiales	20
<i>I.2.2. Ressources secondaires</i>	22
I.3. Les propriétés physico-chimiques de l'indium	23
<i>I.3.1. Propriétés physico-chimiques générales</i>	23
<i>I.3.2. Propriétés redox</i>	24
I.3.2.1. Propriétés redox en milieu aqueux	24
I.3.2.2. Propriétés redox en milieu sels fondus	26
<i>I.3.3. Les complexes de l'indium</i>	29
I.3.3.1. Stabilité des complexes en milieu aqueux	29
I.3.3.2. Stabilité des complexes en milieu sels fondus	30
<i>I.3.4. Les composés peu solubles de l'indium</i>	30
I.4. Impacts sanitaires et environnementaux	31
<i>I.4.1. Exposition professionnelle</i>	31
<i>I.4.2. Exposition par transfert dans l'environnement</i>	32
I.5. Valorisation matière de l'indium à partir des e-déchets	33
<i>I.5.1. L'indium dans les e-déchets</i>	33
<i>I.5.2. Devenir actuel des e-déchets</i>	33
I.5.2.1. Démontage	34
I.5.2.2. Broyage et séparation	34
I.5.2.3. Recyclage	34
I.5.2.4. Résidus non recyclables	36
<i>I.5.3. Existant en matière de récupération de l'indium</i>	36
I.6. L'extraction liquide-liquide pour la récupération de métaux	38
<i>I.6.1. Généralités</i>	38
I.6.1.1. Principe	38

I.6.1.2.	Grandeurs caractéristiques	39
I.6.1.3.	Classification des systèmes d'extraction	41
I.6.2.	<i>Extraction liquide/liquide de l'indium</i>	44
I.6.2.1.	Extractions non compensées à l'aide de réactifs solvatants	44
I.6.2.2.	Extraction par échange d'ions	46
I.6.2.3.	Extraction en milieu liquide ionique	48
I.7.	L'électrodéposition de métaux pour la valorisation matière	48
I.7.1.	<i>Principe de l'électrolyse</i>	48
I.7.2.	<i>Applications industrielles</i>	50
I.7.3.	<i>Cas de l'indium</i>	51
I.7.3.1.	Procédés industriels existants	51
I.7.3.2.	Etat de l'art de la recherche	52
Conclusion		57
Chapitre II.	LES LIQUIDES IONIQUES A TEMPERATURE	
	AMBIANTE : DES SOLVANTS AUX PROPRIETES	
	PHYSICO-CHIMIQUES ORIGINALES	59
Introduction		60
II.1.	Généralités sur les liquides ioniques	61
II.1.1.	<i>Définition</i>	61
II.1.2.	<i>Historique</i>	61
II.1.3.	<i>Synthèse et purification des liquides ioniques</i>	63
II.1.3.1.	Synthèse des liquides ioniques	64
II.1.3.2.	Purification de liquides ioniques	65
II.1.3.3.	Nomenclature	66
II.2.	Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	66
II.2.1.	<i>Propriétés générales</i>	67
II.2.1.1.	Solvant ionique	67
II.2.1.2.	Un point de fusion variable en fonction des ions choisis	67
II.2.1.3.	Une viscosité modulable	69
II.2.1.4.	Une grande stabilité thermique	69
II.2.1.5.	Une grande stabilité chimique	70
II.2.1.6.	Une polarité modulable	70
II.2.1.7.	Une faible pression de vapeur saturante	72
II.2.1.8.	Solvant/électrolytes	72
II.2.1.9.	Une large fenêtre électrochimique	73

II.2.2. <i>Propriétés spécifiques pour le traitement de déchets par extraction et par électrodéposition</i>	74
II.3. Applications industrielles et voies de recherche actuelles des liquides ioniques	75
II.3.1. <i>Applications électrochimiques : traitement de surface</i>	75
II.3.2. <i>Applications en synthèse organique</i>	76
II.3.3. <i>Voies de recherche actuelles des liquides ioniques</i>	77
 Chapitre III. SYNTHÈSE DE LIQUIDES IONIQUES POUR L'EXTRACTION/ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM	79
III.1. Propriétés requises	80
III.2. Liquides ioniques sélectionnés	81
III.2.1. <i>Synthèse des liquides ioniques</i>	81
III.2.1.1. Présélection du cation et de l'anion	81
III.2.1.2. Synthèse des liquides ioniques à anion halogénure	82
III.2.1.3. Synthèse des liquides ioniques de deuxième génération par métathèse	87
III.2.2. <i>Propriétés et choix des liquides ioniques synthétisés</i>	88
III.2.2.1. Densité et viscosité des liquides ioniques synthétisés	88
III.2.2.2. Conductivité des liquides ioniques	90
III.2.2.3. Caractère hydrophobe des liquides ioniques synthétisés	91
III.2.2.4. Fenêtre électrochimique et stabilité cathodique	92
III.2.2.5. Caractère hygroscopique des liquides ioniques synthétisés	93
III.2.2.6. Influence de l'eau sur la stabilité électrochimique des liquides ioniques	94
Conclusion	96
 Chapitre IV. EXTRACTION DE L'INDIUM	99
Introduction	100
IV.1. Choix des conditions expérimentales	100
IV.2. Extraction de l'indium dans le BEPipNTf₂	102
IV.2.1. <i>Efficacité d'extraction du BEPipNTf₂</i>	102
IV.2.2. <i>Extraction avec les extractants TOPO et TBP</i>	102
IV.2.2.1. Influence de la concentration des extractants [TBP] et [TOPO]	103

IV.2.2.2.	Influence de la concentration en acide chlorhydrique dans la phase aqueuse	104
IV.3.	Etude du mécanisme du système d'extraction In(III)-TOPO dans le BEPipNTf₂	106
Conclusion		111
Chapitre V.	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME In(III)/In(0) DANS LE BEPIPNTf₂	115
Introduction		116
V.1.	Electrolyte contenant le sel InCl₃.4H₂O	116
V.1.1.	<i>Etude voltampérométrique préliminaire</i>	117
V.1.2.	<i>Etude par déposition potentiostatique : caractérisation structurale et chimique des dépôts obtenus</i>	119
V.1.3.	<i>Etude voltampérométrique approfondie</i>	120
V.1.3.1.	Influence de la nature du substrat	120
V.1.3.2.	Influence du potentiel d'inversion du sens de balayage	121
V.1.4.	<i>Etude par redissolution anodique</i>	126
V.2.	Etude de l'influence des ions chlorures sur le système In(III)/In(0)	131
V.2.1.	<i>Etude voltamérométrique du système In(III)/In(0) en l'absence d'ions chlorures</i>	131
V.2.2.	<i>Etude voltampérométrique de l'influence des ions chlorure sur le système In(III)/In(0)</i>	133
V.2.3.	<i>Influence des ions chlorure sur le coefficient de diffusion de l'In(III)</i>	139
V.3.	Etude de l'influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0)	141
V.3.1.	<i>Influence de l'eau et de l'oxygène sur le BEPipNTf₂ seul</i>	142
V.3.2.	<i>Influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0) en l'absence de chlorures</i>	144

V.3.3. <i>Influence de l'eau et de l'oxygène sur le système</i>	
<i>In(III)/In(0) en présence de chlorures</i>	145
V.4. Etude de l'influence de l'extractant	147
Conclusion	150
 Chapitre VI. ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM	
EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE	153
Introduction	154
VI.1. Electrodéposition de l'indium	154
VI.1.1. <i>Electrodéposition de l'indium en l'absence</i>	
<i>d'espèces interférentes</i>	154
VI.1.2. <i>Influence des chlorures sur l'électrodéposition de l'indium</i>	158
VI.2. Influence de l'eau et de l'oxygène	163
VI.3. Influence du substrat	166
VI.4. Electrodéposition à la suite de l'extraction liquide/liquide	171
Conclusion	175
 CONCLUSION GENERALE	177
 Chapitre VII. PARTIE EXPERIMENTALE	181
VII.1 Synthèse des liquides ioniques	182
VII.1.1. <i>Produits et solvants</i>	182
VII.1.2. <i>Synthèse des liquides ioniques</i>	182
VII.1.2.1. Synthèse des liquides ioniques à anion halogénure	182
VII.1.2.2. Synthèse des liquides ioniques de deuxième génération	
par métathèse	197
VII.1.3. <i>Les micro-ondes</i>	206
VII.2. Electrochimie	207
VII.2.1. <i>Appareillage et méthodes</i>	207
VII.2.1.1. Potentiostat	207

<i>VII.2.2. Méthodes électrochimiques utilisés</i>	209
VII.2.2.1. La voltampérométrie cyclique	209
VII.2.2.2. Chronoampérométrie	212
VII.2.2.3. Redissolution anodique	214
<i>VII.2.3. Matériel</i>	216
VII.2.3.1. Cellules et électrodes	216
VII.2.3.2. Electrolytes et réactifs	217
<i>VII.2.4. Protocoles opératoires</i>	218
VII.2.4.1. Considérations générales	218
VII.2.4.2. Préparation des électrolytes	218
VII.2.4.3. Electrodeposition d'indium métallique	219
VII.2.4.4. Détermination du coefficient de diffusion de l'In(III)	220
VII.3. Extraction de l'indium	221
<i>VII.3.1. Efficacité d'extraction de l'indium par le BEPipNTf₂</i>	221
<i>VII.3.2. Efficacité d'extraction de l'indium par le TBP et le TOPO dans le BEPipNTf₂</i>	221
<i>VII.3.3. Influence de la concentration en acide chlorhydrique Sur l'extraction de l'indium</i>	222
<i>VII.3.4. Etude du mécanisme d'extraction de l'indium : influence des ions chlorures [Cl⁻]</i>	222
VII.4. Méthodes de caractérisation	222
<i>VII.4.1. Caractérisation des liquides ioniques</i>	222
VII.4.1.1. La méthode de Karl Fischer	223
VII.4.1.2. Densité des liquides ioniques	225
VII.4.1.3. Viscosité des liquides ioniques	226
<i>VII.4.2. Caractérisation des dépôts électrochimiques</i>	226
VII.4.2.1. Diffraction des rayons X	226
VII.4.2.2. Microscope électronique à balayage et spectroscopie des rayons X à énergie dispersive	227

VII.4.2.3. Spectrométrie d'absorption atomique	229
BIBLIOGRAPHIE	233
Annexe 1 (Equilibres thermodynamiques)	246
Annexe 2 (Formules chimiques et abréviations)	248

INTRODUCTION GENERALE : LA PROBLEMATIQUE DES E-DECHETS ET LE DEVELOPPEMENT DURABLE

Avec chaque produit équipé d'une pile ou muni d'une prise que nous jetons aux ordures : ordinateurs, téléviseurs, téléphones mobiles, baladeurs MP3, pour n'en citer que quelques-uns, nous gaspillons des ressources précieuses. En effet, les déchets électroniques (e-déchets) contiennent de nombreux métaux rares dont les réserves sont limitées et la production coûteuse : or, argent, platinoïdes, terres rares, gallium, indium, iridium, tungstène etc. Ces métaux sont produits de manière localisée dans un nombre restreint de pays, et en faible quantité en tant que sous-produits d'extraction[1]. Pour assurer la production des différentes applications de haute technologie, les sociétés occidentales sont donc de plus en plus dépendantes des métaux rares. En effet, leur prix est très sensible à toute demande induite par un nouveau produit de consommation massive créant un déséquilibre offre/demande. Parmi ces métaux rares, l'indium, qui est utilisé chaque année dans plus d'un milliard de produits électroniques tels que les écrans plats et les téléphones mobiles, a vu son prix plus que sextupler sur le marché mondial pour devenir plus élevé que celui de l'argent. Bien que les réserves mondiales d'indium soient critiques, ce métal rare n'est recyclé que dans quelques usines de production aux USA[2], en Belgique[1] et au Japon[3]. Le Japon est d'ailleurs pionnier en la matière puisque ce pays couvre près de la moitié de ses besoins en indium grâce au recyclage des chutes de production. Le recyclage de l'indium contenu dans les e-déchets reste par contre très marginal dans le monde.

Ce n'est toutefois pas seulement un problème de pénurie qui rend indispensable un recyclage des matières premières de valeur. Les montagnes de déchets électroniques qui croissent à une allure vertigineuse dans le monde entier contribuent également pour une part importante à la pollution de l'environnement. L'Agence européenne pour l'environnement a calculé que la quantité d'e-déchets – actuellement 40 millions de tonnes par année – augmente trois fois plus vite que celle de tous les types de déchets ménagers. Un traitement inapproprié des e-déchets provoque d'innombrables problèmes d'environnement et de santé, provenant entre autres des métaux lourds libérés. Des études ont montré que la population est de plus en plus contaminée par ces métaux qui peuvent provoquer des malformations du système nerveux et des cancers [4]. Il semble donc

indispensable de les récupérer, même à l'état de trace. L'indium par exemple, présente des risques potentiels pour les reins et les poumons des individus en cas d'exposition professionnelle.

Le 7 mars 2007 a marqué le lancement officiel de l'initiative mondiale « Solving the E-Waste Problem » (StEP) sous la direction de l'Université des Nations Unies (UNU) et d'autres organisations des Nations Unies. Cette initiative vise entre autres à réduire la pollution de l'environnement provoquée par l'élimination ou le recyclage d'appareils électroniques domestiques et à favoriser la récupération des matériaux valorisables que renferment ces déchets [5]. Actuellement, plus de 40 entreprises (Dell (USA), Ericsson (Suède), Taizhou Chiho Tiande (Chine), Umicore Precious Metal (Belgique), etc), institutions de recherche (INT (France), MIT (USA), KIGAM (Corée du Sud, etc.) et organisations gouvernementales (EPA (USA), SECO (Suisse), etc) et non gouvernementales (INFORM (USA), Öko-Institut (Allemagne), etc.) participent à cette initiative.

La conception de procédés de traitement technologiquement sûrs et respectueux de l'environnement est une phase essentielle du développement de procédés industriels propres pour la réhabilitation de sites pollués par des déchets technologiques. Parmi les procédés de récupération de métaux, les méthodes séparatives par extraction liquide/liquide sont depuis longtemps considérées comme des méthodes de choix. L'extraction liquide-liquide emploie cependant des solvants organiques toxiques, inflammables et volatiles (COV) et donc incompatibles avec les grands principes de la chimie durable.

Les liquides ioniques ont fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années pour leur utilisation comme solvants alternatifs aux solvants organiques classiques lors de réactions de catalyse industrielles [6], comme solvants d'extraction [7] ou encore comme électrolytes pour l'électrochimie [8]. En effet, en plus de leur faible volatilité et de leur non inflammabilité, ils ont une forte aptitude à solvater à la fois des composés organiques et inorganiques et représentent donc une alternative intéressante aux solvants organiques. Ils sont notamment considérés comme des solvants prometteurs pour l'extraction liquide/liquide. Toutefois, lors de leur utilisation pour l'extraction d'ions métalliques, la récupération des métaux extraits apparaît comme une difficulté majeure. L'électrodéposition in situ des métaux cibles dans le liquide ionique permettrait de résoudre le problème de récupération des espèces à l'issue de l'étape d'extraction liquide/liquide et

de récupérer des métaux de grande pureté grâce au caractère sélectif du procédé d'électrolyse. Les liquides ioniques sont en effet des solvants prometteurs pour l'électrodéposition. Constitués uniquement d'ions, ils sont de bons conducteurs et peuvent être utilisés tels quels en tant qu'électrolytes, sans ajout de sel support, contrairement aux solvants moléculaires classiques. Certains d'entre eux possèdent un très large domaine d'électroactivité, supérieur à celui de l'eau ou des solvants organiques. Ils permettent également de s'affranchir des inconvénients associés à la réduction des ions H^+ , inévitable dans les solvants protiques [8]. Enfin, contrairement à leurs prédécesseurs, les liquides ioniques de deuxième génération caractérisés par une association cation/anion organiques sont stables vis à vis de l'eau et de l'air et sont liquides dans une large gamme de température, permettant ainsi un confort de manipulation similaire à celui rencontré avec les solvants classiques.

L'enjeu que constitue la récupération de métaux stratégiques et potentiellement toxiques tels que l'indium et l'originalité du procédé d'électrodéposition de métaux in situ en milieu liquide ionique justifient le caractère innovant de ce travail qui s'inscrit pleinement dans le contexte actuel de protection environnementale.

Chapitre I.
L'INDIUM, UN METAL CRITIQUE

C'est en 1863 qu'a été découvert l'indium par Ferdinand Reich et H. T. Richter de l'Ecole des Mines de Freiberg en Allemagne. Les premières études sur les propriétés et les applications de l'indium ont été retardées en raison de la rareté de ce métal. En 1924, un gramme d'indium représentait la totalité de ce métal isolé dans le monde [9]. La production d'indium commence en 1926 aux Etats-Unis et a progressivement augmenté au fur et à mesure de son utilisation dans de nombreux procédés de l'industrie (alliages à bas point de fusion, composants électroniques, semi-conducteurs). De nos jours, la production d'indium est intimement liée à son utilisation massive pour l'élaboration des films fins d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) des écrans plats LCD.

I.1. Les applications de l'indium et de ses composés

Dans les années 30, l'indium était utilisé en petites quantités dans certains alliages dentaires ou dans les alliages de métaux précieux pour en assurer la brillance et en retarder le ternissement. L'année 1952 marque le début de son utilisation dans l'élaboration des semi-conducteurs, qui a augmenté considérablement dans les années 80 avec le développement des matériaux de type phosphite d'indium entrant dans l'élaboration des diodes : diodes électroluminescentes (LED), diodes laser, photodiodes... A l'orée du 21^{ème} siècle, les applications de l'indium sont diverses et variées. Le « boom » du marché des appareils électroniques mobiles et la diffusion massive de la technologie LCD entraîne une croissance soutenue de la demande en indium depuis le début des années 2000. La filière industrielle des Nouvelles Technologies de l'Information et de la Communication (NTIC) dépend donc étroitement de l'approvisionnement en indium, notamment pour la fabrication d'écrans LCD (70% de la demande), de composants pour l'électronique mobile (téléphonie, PDA, ...) ou autres technologies avancées (semi-conducteurs, LED, OLED...). Les principaux matériaux à base d'indium utilisés dans ces applications sont présentés ci-dessous, cette liste n'étant pas exhaustive.

1.1.1. Revêtements ITO :

La plus importante des applications de l'indium est de loin l'utilisation de l'oxyde d'indium In_2O_3 dopé à l'étain ITO (Indium Tin Oxide) [10]. L'ITO est utilisé sous forme de dépôt en couches minces et est composé typiquement de 90% de trioxyde d'indium dopé par 10% d'oxyde d'étain (SnO_2). Les surfaces revêtues d'ITO présentent une haute conductivité électronique et une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge. Le procédé de dépôt d'ITO en couches minces est utilisé pour la fabrication des électrodes transparentes des dispositifs à écrans à cristaux liquides LCD (Liquid Cristal Display) (téléviseurs, ordinateurs, téléphones portables...) et dans les vitrages électrochromes. On emploie également l'ITO dans les dispositifs de désembuage des pare-brise. Enfin, grâce à ses propriétés réfléchives, l'indium est utilisé pour réduire le transfert de chaleur radiante à travers les vitres (vitrage à isolation thermique renforcée).

1.1.2. Matériaux semi-conducteurs

L'indium est utilisé dans certains semi-conducteurs à base d'arsenic (InAs), de gallium (InGaAs et InGaAsP), d'antimoine (InSb) et de phosphore (InP). Parmi ces semi-conducteurs, l'InP est le plus employé, notamment pour les applications photoniques (lasers, photo détecteurs, modulateurs optiques etc...). L'InP est aussi utilisé dans le domaine de l'électronique pour la conception de transistors, de détecteurs à longueur d'onde supérieure à 1000 nanomètres [11], de circuits intégrés etc. L'InP trouve également des applications dans les domaines des télécommunications à fibre optique et des diodes.

1.1.3. Alliages métalliques

Les alliages d'indium obtenus par brasage avec le cuivre, l'argent et l'or offrent une bonne résistance à la corrosion ainsi qu'à la fatigue thermique [12]. Les alliages d'indium à bas point de fusion (Bi, Pb, Sn, Ga...) sont utilisés dans les fusibles électriques, les pièces fusibles ou encore les systèmes de contrôle d'incendie.

1.1.4. Autres utilisations :

L'indium est également utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les piles alcalines, comme alternative au mercure qui est un élément toxique [13]. Il est également présent dans les barres de contrôle des réacteurs nucléaires et les badges de sécurité des personnels travaillant sur les sites nucléaires car il absorbe efficacement les neutrons thermiques [13].

1.2. Les ressources en indium

1.2.1. Ressources primaires

1.2.1.1. Minéraux sources

L'indium est l'un des éléments les plus rares et les plus dispersés. Il se situe au 61^{ème} rang en termes d'abondance dans l'écorce terrestre et sa présence est estimée à hauteur de 0,24 ppm en masse [13]. L'indium n'existe pas à l'état libre dans la nature et il n'existe aucun minerai dans lequel l'indium puisse être considéré comme l'élément majoritaire. Il est cependant largement répandu à l'état combiné à de très faibles concentrations mais ne se trouve pas suffisamment concentré dans les gisements pour justifier une exploitation uniquement basée sur ce métal. Ce sont les gisements exploités pour le zinc, le plomb, le cuivre et l'étain qui sont à l'origine de la production de l'indium, qui constitue donc un sous-produit de production de ces métaux. Certains minéraux sulfurés présents dans ces gisements contiennent en effet quelques dixièmes de pourcents d'indium et de nombreux minerais en contiennent des traces. Les analyses des minéraux hôtes ont montré que ce sont la sphalérite, $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$, et la chalcopryrite, CuFeS_2 , qui contiennent le plus d'indium (Tableau 1). Dans la sphalérite $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$, le couple (Cu, In) remplace le Zn alors que dans la chalcopryrite (CuFeS_2) , le couple (Cu, In) remplace le fer trivalent Fe(III) .

Minerai	Teneur maximale en indium en ppm
Sphalérite, (Zn,Fe)S	12500
Chalcopyrite, CuFeS ₂	9800
Stannite, Cu ₂ FeSnS ₄	2100
Digénite Cu ₉ S ₅	1100
Cassitérite, SnO ₂	700
Galène, PbS	500
Pyrite, FeS ₂	100

Tableau 1: Principaux minéraux à teneur élevée en indium [14]

I.2.1.2 Minerais sources

L'essentiel de l'indium primaire est actuellement récupéré comme sous-produit de la métallurgie du zinc. Cette source est donc fortement tributaire de la typologie des gisements de zinc dans lesquels la proportion d'indium varie considérablement en fonction du lieu d'origine du minerai (Tableau 2). Souvent regroupés en provinces (Andes, Japon), ces gisements polymétalliques sont petits mais nombreux et fournissent des concentrés riches en In. Les amas sulfurés représentent quant à eux des sources peu nombreuses, à fort potentiel mais basse teneur. Les récupérations médiocres sont compensées par des cadences de production élevées. Les gisements connus (Canada, Russie) sont pour la plupart épuisés ou en voie d'épuisement.

Une proportion mal connue d'indium est aussi issue de la métallurgie de l'étain (Chine, Russie) et les ressources associées aux gisements stannifères sont actuellement sous-évaluées. Ces gisements granitiques produisent des concentrés d'étain et de métaux de base riches en indium, valorisés en Chine et en Russie. Dans le monde occidental, ces sites sont actuellement abandonnés (Cornouailles) ou en attente (Mount Pleasant, Canada). A l'avenir, une reprise de la demande en étain pourrait entraîner l'entrée en production de gros gisements potentiellement favorables pour l'indium et modifier la répartition de l'offre.

	Sources et réserves actuelles Minerais Zn dominant		Ressources futures Minerais Sn dominant
Ressources	Amas sulfurés Zn-Cu-Sn Zn-Cu ou Zn-Sn	Gîtes polymétalliques Zn-Sn	Granits Zn-Sn
Production actuelle en In	15 % <i>Canada, Russie, Chine, Allemagne</i>	70 % <i>Andes, Japon, Chine</i>	15 % <i>Chine, Russie</i>
Co-produits valorisables	Zn, Cu, Sn (Ag, Pb)	Zn, Pb, Ag, Sn, W, Bi, Cu, Sb, As	Sn, Zn, Pb, Sb (Ag, Cd, W, Cu, Mo, Bi)
Minerais porteurs de l'In	(Zn,Fe)S , SnO ₂ CuFeS ₂ (Cu ₂ FeSnS ₄)	(Zn,Fe)S , SnO ₂ CuFeS ₂ (Cu ₂ FeSnS ₄)	(Zn,Fe)S , SnO ₂ CuFeS ₂ (Cu ₂ FeSnS ₄)
Tonnage du minerai	Fort	Variable	Variable
Teneur en In	Faible	Forte	Forte
Investissement	Elevé	Variable	Elevé
Durée de développement	Longue	Variable	Longue

Tableau 2: Ressources primaires en indium

I.2.1.3 Réserves mondiales

Les ressources globales d'indium associées à l'exploitation de ces minerais sont difficilement quantifiables car les potentialités de vastes zones du globe sont très mal connues (Afrique, Amérique du Sud, Moyen Orient, Asie du Sud-Est). La répartition géographique des réserves mondiales d'indium estimées en 2006 est donnée dans la Figure 1 [15]. La plus grande partie des ressources se trouve localisée en Chine et au Canada.

Répartition des ressources primaires en indium (2006)

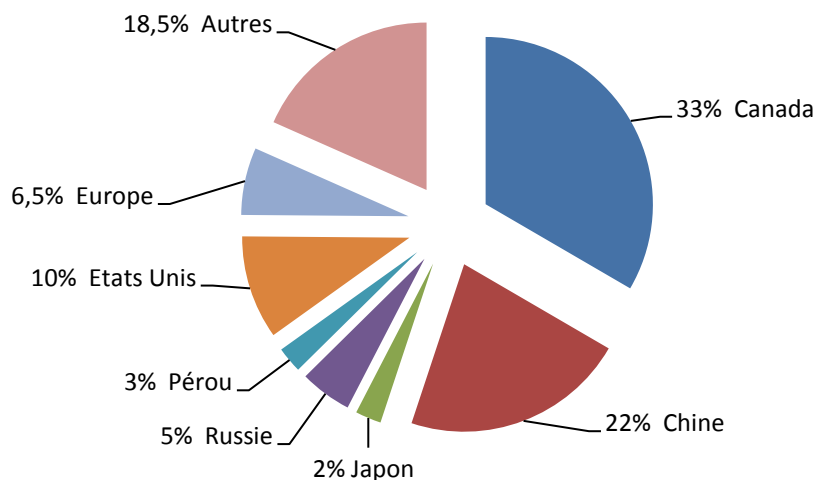


Figure 1: Répartition géographique des réserves d'indium.
Estimation faite à partir de l'indium contenu dans les minerais de zinc.

Depuis fin 2002, l'offre en métal primaire est perturbée par la fermeture en France de la raffinerie Metaleurop de Noyelles-Godault. La fermeture de ce site a eu un impact fort sur le marché global de l'indium et place l'Europe en position d'incertitude, d'autant que la production chinoise d'indium primaire a considérablement augmenté ces 10 dernières années et représente actuellement 25% de la production mondiale. Rien qu'en 2011, c'est 1800 tonnes d'indium qui ont été consommées dans le monde [16]. Ainsi, l'indium fait partie des métaux dont l'approvisionnement est le plus critique. D'après certaines estimations, les réserves d'indium métal des minerais de zinc, de cuivre, de plomb et d'étain atteindraient les 11000 tonnes, correspondant à moins de 50 ans de réserves (Fig. 2) [17].

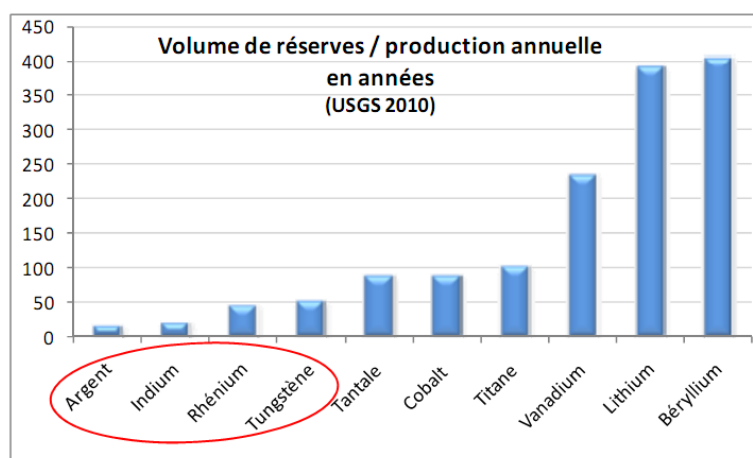


Figure 2 : Ratio volume des réserves d'indium primaire/production annuelle

1.2.2. Ressources secondaires

La pénurie annoncée des ressources primaires en indium a entraîné un intérêt grandissant des industries consommatrices envers les ressources secondaires potentielles. La production secondaire joue actuellement un rôle régulateur important et représente une part élevée de la production totale.

Les ressources secondaires sont essentiellement constituées des rebuts de la fabrication de produits à base d'indium, appelés « new scraps » ou « nouveaux déchets ». La plus grande partie de ces déchets provient de la fabrication des écrans LCD. En effet, le procédé par pulvérisation par lequel l'ITO est déposé sur les substrats est particulièrement inefficace et se caractérise par un énorme gaspillage. Seulement 15 à 30% d'ITO [2, 18] sont consommés pour fabriquer les écrans plats, les 70% restants partant en « scraps ». Les matériaux en fin de vie à base d'indium, appelés « old scraps » ou « vieux déchets », constituent une ressource secondaire importante, mais leur recyclage est actuellement très peu développé.

Les pays asiatiques, gros producteurs d'ITO, font preuve d'efforts incitatifs en ce qui concerne le recyclage de l'indium. En 2008 [3] par exemple, 55% (soit 740 tonnes) de l'ITO produit au Japon était obtenu à partir d'indium secondaire provenant du recyclage de déchets neufs. Par ailleurs en 2003, 10 % de l'indium recyclé au Japon provenait du recyclage des écrans LCD en fin de vie [2]. En revanche, dans les autres pays, seule une petite quantité d'indium est recyclée chaque année faute d'installations adéquates et le plus souvent les déchets sont collectés mais ne sont pas recyclés. UMICORE, une entreprise Belge leader mondial du recyclage de métaux précieux, est le principal acteur européen engagé dans le recyclage de l'indium. UMICORE recycle actuellement l'indium contenu dans les chutes de production des couches d'ITO.

Bien que la production d'indium secondaire soit en constante augmentation, elle reste donc insuffisante pour répondre à la demande croissante des industries. La production d'indium par recyclage des composés en fin de vie reste faible et doit être développée pour compenser l'appauvrissement rapide des ressources primaires.

I.3. Les propriétés physico-chimiques de l'indium

I.3.1. Propriétés physico-chimiques générales

L'indium est un élément appartenant au groupe III_B du tableau de classification périodique de Mendeleïev et de numéro atomique 49. Sa configuration électronique est $5s^25p^1$. Il possède deux isotopes naturels : l' ^{115}In (95,72%) et l' ^{113}In (4,28%). C'est un métal blanc-argenté, ductile, malléable et facilement fusible. Lorsqu'il est utilisé allié à un autre métal, l'indium a la propriété d'augmenter la dureté et la résistance à la corrosion de l'alliage.

Les propriétés physico-chimiques générales de l'indium [9] sont regroupées ci-dessous :

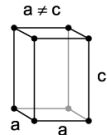
Masse atomique (g/mol)	114,818
Numéro atomique	49
Point de fusion en °C	156,60
Point d'ébullition en °C	2072
Densité en kg.m^{-3}	7,31
Electronégativité	1,78
Structure	Quadratique 

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques générales de l'indium

Outre ces propriétés physico-chimiques générales, la connaissance des équilibres chimiques en solution aqueuse et en milieu liquide ionique est nécessaire au développement du procédé de récupération envisagé. En effet, l'extraction liquide/liquide en milieu liquide ionique à partir de lixiviats aqueux suivie de l'électrodéposition in situ du métal implique de nombreux équilibres chimiques notamment d'oxydo-réduction, de complexation et de solubilité. Les trois paragraphes ci-dessous regroupent les données disponibles dans la littérature concernant ces différents équilibres chimiques. Il faut noter que s'il existe de

nombreuses données thermodynamiques caractéristiques des équilibres chimiques impliquant l'indium en milieu aqueux, les données disponibles en milieu sels fondus sont rares et les données fiables concernent essentiellement les sels fondus haute température.

1.3.2. Propriétés redox

L'indium existe à différents degrés d'oxydation : 0, +I, +II et +III, à l'état dissous, solide et gazeux. Le degré d'oxydation +II est rarement rencontré. Il s'agit généralement de composés peu stables comportant une liaison In(II)-In(II) ou d'un degré d'oxydation apparent correspondant à des composés In(I)-In(III) : In(I)In(III)X_4 ou encore $\text{In(I)In(III)X}_6^{2-}$ [19].

1.3.2.1 Propriétés redox en milieu aqueux

Les Tableaux 4 et 5 ci-dessous présentent respectivement les espèces dissoutes et les espèces insolubles pouvant exister en milieu aqueux, en l'absence d'espèces susceptibles de former avec l'indium des complexes stables ou des sels insolubles [20]. On notera que l'ion In^{3+} a des propriétés acides ($\text{pK}_a \text{In}^{3+}/\text{In(OH)}^{2+} = 3,88$).

Degré d'oxydation	Espèce	Dénomination
+I	In^+	Ion hypoindeux
+II	In^{2+}	Ion indeux
+III	In^{3+}	Ion indique
	InOH^{2+}	Ion indyle
	In(OH)_2^+	Ion indyle
	InO_2^-	Ion indate

Tableau 4: L'indium en milieu aqueux : espèces dissoutes

Degré d'oxydation	Espèce	Dénomination
-III	$(\text{InH}_3)_x$	Hydruure
0	In	Indium
+I	In_2O	Sous-oxyde
+II	InO	Monoxyde
+III	In_2O_3 anhydre	Sesquioxyde
	In_2O_3 hydraté	Hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$

Tableau 5: L'indium en milieu aqueux : espèces insolubles

L'indium peut également exister à l'état gazeux sous forme d'hydruure InH .

L'existence de ces différentes espèces est fonction du pH et du potentiel. Les équilibres thermodynamiques régissant leur stabilité sont donnés en Annexe 1. Le diagramme d'équilibres E-pH du système indium-eau (diagramme de Pourbaix), représenté sur la Figure 3, peut être tracé à partir de ces différents équilibres. Les droites **a** et **b** représentent les droites d'équilibres correspondant aux systèmes redox de l'eau (**a** : H^+/H_2 et **b** : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

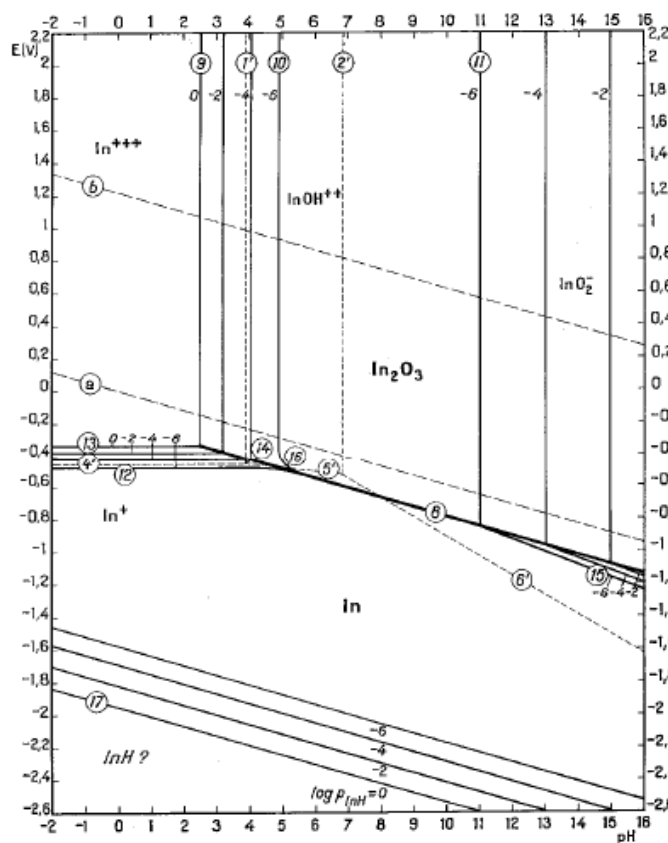


Figure 3: Diagramme d'équilibre E-pH du système indium-eau à 25°C

Le diagramme présenté sur la Figure 3 renseigne sur la stabilité des différents composés de l'indium. On remarque que l' In(II) n'est pas représenté. En effet, l'ion In^{2+} est très instable même sous forme complexée. L'oxyde InO est également très réactif en présence d'eau. L'ion In^{3+} est l'espèce dissoute la plus stable en solution aqueuse. L'ion In^+ est en effet beaucoup moins stable que l'ion In^{3+} , et se dismute pour former In^{3+} et In^0 . On peut toutefois l'obtenir en faible concentration par oxydation d'une anode d'indium métallique en milieu acide perchlorique, mais sa stabilité est faible car il est rapidement oxydé par l'oxygène et les ions H^+ et peut également se dismuter [19].

En milieu aqueux l'indium est un métal non noble, son domaine de stabilité étant entièrement situé au-dessous de celui de l'eau. En présence de solutions nettement acides ou nettement alcalines, l'indium se dissout avec dégagement d'hydrogène. Cette dissolution est accélérée par la présence d'agents oxydants.

En solution non complexante, pour un pH compris entre environ 3 et 5 et 11 à 15, l'indium se couvre d'un film d'oxyde d'indium protecteur In_2O_3 (passivation). C'est ce qui explique l'utilisation de l'indium pour augmenter la résistance à la corrosion de certains matériaux. La forme anhydre de l'oxyde In_2O_3 étant plus stable que sa forme hydratée ($\Delta_{\text{for}}\text{H}^0(\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}) = -930 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{for}}\text{H}^0(\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = -894 \text{ kJ/mol}$) [21], il est le seul à apparaître sur le diagramme indium-eau. L'oxyde d'indium est amphotère et peut être dissous en présence d'un excès de soude. Toutefois, cet oxyde est peu stable en solution alcaline et on peut observer sa re-précipitation après un certain temps. L'oxyde In_2O n'est pas représenté car les données thermodynamiques correspondantes sont inexistantes. Selon ce diagramme, une forte action réductrice pourrait corroder l'indium avec formation d'un hydruure volatil InH , vraisemblablement instable. L'hydruure InH_3 , très instable, n'est pas considéré dans le diagramme de Pourbaix.

1.3.2.2. Propriétés redox en milieu sels fondus

On trouve très peu de données thermodynamiques concernant les propriétés redox de l'indium en milieu fondu. Les travaux publiés concernent principalement des milieux chlorure, que ce soit dans les sels fondus haute ou basse température. Par ailleurs, il est difficile de comparer entre elles les différentes données en raison de la multiplicité des mélanges électrolytiques et des systèmes de référence.

En milieu sel fondu haute température, l'indium dissous existe aux degrés d'oxydation +I et +III. Ces espèces forment des complexes avec les ions chlorures [22]. L'In(I) a longtemps été considéré comme instable jusqu'aux travaux de Bouteillon *et coll.* mettant en évidence la coexistence possible de l'In(I) et de l'In(III) en milieu LiCl-KCl dans certaines conditions, lorsque l'In(I) se forme par réaction entre l'In(0) et l'In(III) [23].

Dans les travaux anciens de Hamer *et coll.* [24, 25], les auteurs ont présenté les potentiels thermodynamiques calculés en milieu chlorure fondu pour différentes valeurs de température. Le Tableau 6 rassemble quelques unes de ces données.

$E^0 \text{ (V/(Cl}_2\text{/Cl}^-))$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$		
	<i>100</i>	<i>300</i>	<i>500</i>
<i>In(III)/In(0)</i>	-1,654	-1,520	-1,414
<i>In(II)/In(0)</i>	-1,601	-1,464	-1,361
<i>In(I)/In(0)</i>	-1,588	-1,451	-1,321

**Tableau 6: Potentiels thermodynamiques calculés en milieu chlorure fondu.
d'après [24, 25]**

H.A. Laitinen *et coll.* [26] ont étudié de nombreux systèmes électrochimiques dans le mélange eutectique LiCl-KCl (450°C) et notamment le système In(III)/In(0) pour lequel ils rapportent un potentiel standard de -1,051 V/(Cl₂/Cl⁻).

Plus récemment, Y. Castrillejo *et coll.* ont étudié expérimentalement le comportement chimique de l'In(III) et l'In(I) dans un mélange équimolaire CaCl₂-NaCl à 550°C. La Figure 4 ci-dessous présente le diagramme E-pO²⁻ de l'indium dans ce mélange. Il apparaît que dans ces conditions expérimentales, l'indium métallique ainsi que les espèces dissoutes In(I) et In(III) sont stables. L'oxyde In₂O₃ est stable dans certaines conditions alors que l'oxyde In₂O est instable et totalement dissocié. Les valeurs des potentiels standards des couples In(I)/In(0) et In(III)/In(0) sont comparables aux données de Hamer *et coll.*

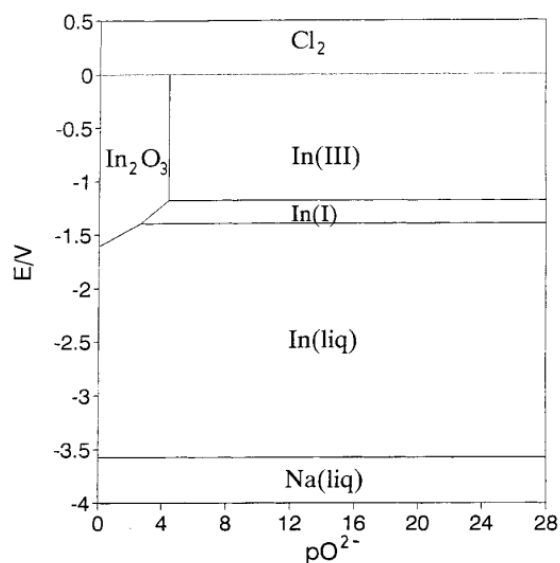
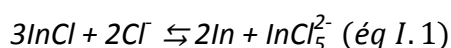


Figure 4 : Diagramme E- pO^{2-} de l'indium en milieu $CaCl_2$ - $NaCl$ (équimol.) à 550°C. E en V/(Cl_2/Cl^-). D'après [27].

En milieu liquide ionique, contrairement à ce qui est observé dans les milieux fondus haute température, seul l'In(III) semble stable sous forme dissoute en tant que soluté, que ce soit dans un électrolyte chlorure ou non [28-32]. Très peu de données thermodynamiques sont disponibles. On peut citer les travaux de J. S-Y Liu *et coll.* [28] en milieu chloroaluminate basique ($AlCl_3$ - Chlorure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium $\equiv AlCl_3$ -DMPIC). Dans cet électrolyte, l'In(I) n'est pas stable et subit une dismutation selon la réaction :



Les valeurs du potentiel standard du couple In(III)/In(0) ont été déterminées par Liu *et coll.* en fonction de la composition du mélange binaire. Il apparaît que le potentiel standard est fonction de la concentration en ions chlorure, ce qui sous-entend l'existence de complexes indium-chlorure :

$AlCl_3$ (m/o)	E^0 (V/(Al(III)/Al))
49	-1,009
44	-1,096

Tableau 7 : Potentiels standards expérimentaux en milieu $AlCl_3$ -DMPIC, d'après [28]

Le système de l'indium a également été étudié dans des liquides ioniques autres que les chloroaluminates. M.H. Yang *et coll.* [33] ont étudié le système In(III)/In(0) dans un mélange EMICl-EMIBF₄ (EMI = 1-éthyl-3-méthylimidazolium), et ont observé dans ce mélange la réduction de l'In(III) en In(0) vers - 0,9 V/(Al(III)/Al) pour [Cl⁻] = 0,35 M. Shivagan *et coll.* [31] ont quant à eux observé la réduction de InCl₅²⁻ en In(0) à -1,18 V/Pt.

Enfin, M. K. Carpenter *et coll.* ont étudié le système de l'indium dans un liquide ionique chloroindate (InCl₃ – EMICl) [34]. Comme dans le cas des sels fondus haute température, l'utilisation d'un milieu chloroindate semble stabiliser l'In(I) qui se formerait par réaction entre l'In(III) et l'In(0) placé en électrode (contre-électrode et électrode de référence).

1.3.3. Les complexes de l'indium

L'indium(III) peut former des complexes stables avec de nombreux anions, notamment les halogénures. Par ailleurs, les composés InX₃ sont des acides de Lewis et peuvent donc former des complexes avec des donneurs d'électrons (molécules neutres ou anions), par exemple InCl₄⁻ [19].

1.3.3.1. Stabilité des complexes en milieu aqueux

Les valeurs des potentiels de dissociation (pKd) des principaux complexes de l'indium existant en milieu aqueux sont données dans le Tableau ci-dessous [35] :

Ligand	pKd ₁	pKd _{1,2}	pKd _{1,2,3}	pKd _{1,2,3,4}
Br ⁻	1,20	1,78	2,48 [*]	3,33
OH ⁻	9,90	19,80		28,70
I ⁻	1,64	2,56	2,48 [*]	
SCN ⁻	2,58	3,60	4,63 [*]	
SO ₄ ²⁻	1,85	2,60	3,00	
F ⁻	4,63	7,41	10,23 [*]	
Cl ⁻	1,00	1,50	1,55 [*]	1,35
CH ₃ COO ⁻	3,50	5,95	7,90	9,08

^{*} Molécules neutres en solution

Tableau 8: Stabilité des complexes de l'indium en milieu aqueux, d'après [35]

L'indium forme également des complexes stables avec certains ligands organiques : TOPO (oxyde de trioctylphosphine), TBP (tributylphosphate), DEHPA (acide di(2-éthylhexyl)phosphorique) etc. La stabilité de ces complexes est mise à profit dans le cadre de l'extraction liquide/liquide de l'indium et sera détaillée ultérieurement (§ 1.6.).

1.3.3.2. Stabilité des complexes en milieu sels fondus

Dans les milieux sels fondus à anion chlorure, il est communément admis que l'In(III) existe sous la forme InCl_5^{2-} lorsqu'il est utilisé en tant que soluté [28, 31]. Les auteurs se basent généralement sur les travaux de Liu *et coll.* en milieu AlCl_3 -DMPIC, dans lesquels la stœchiométrie du complexe formé est déterminée expérimentalement par titrage voltampérométrique. Certains auteurs supposent par extension que l'ion InCl_5^{2-} est l'espèce prédominante dans des électrolytes binaires de type EMICl-EMIBF₄ [33], mais à notre connaissance, il n'existe aucune preuve expérimentale pour confirmer cette hypothèse.

Dans les liquides ioniques de type chloroindates, l'In(III) peut exister sous plusieurs formes en fonction de la fraction molaire de InCl_3 dans le mélange ($x\text{InCl}_3$). D.C. Apperley *et coll.* [36] et J.-Z. Yang *et coll.* [37] ont étudié la spéciation de l'In(III) dans des mélanges binaires InCl_3 – Chlorure de 1,3-dialkyl-imidazolium. Les deux études ont mis en évidence l'existence des trois espèces InCl_6^{3-} , InCl_5^{2-} et InCl_4^- pour les mélanges basiques ($x\text{InCl}_3 < 0,5$) et uniquement de l'espèce InCl_4^- pour les mélanges acides ($x\text{InCl}_3 \geq 0,5$). La formation d'espèces $\text{In}_2\text{Cl}_7^{2-}$ n'a pas été observée contrairement à $\text{Al}_2\text{Cl}_7^{2-}$ dans les mélanges chloroaluminates.

La spéciation de l'indium en milieu liquide ionique autre qu'à anion chlorure n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée.

1.3.4. Les composés peu solubles de l'indium

En milieu aqueux, l'indium (III) forme des composés peu solubles avec quelques anions. Le Tableau ci-dessous regroupe les valeurs de solubilité de ces composés [35].

Composé	Solubilité (M)
$\text{In}(\text{OH})_3$	$2,07.10^{-9}$
In_2S_3	$9,85.10^{-19}$
$\text{In}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$1,61.10^{-7}$

Tableau 9 : Composés peu solubles de l'indium en milieu aqueux, d'après [35].

En milieu liquide ionique, à l'instar des autres espèces métalliques, seuls les sels halogénés de l'indium sont solubles dans l'ensemble des liquides ioniques utilisés dans la littérature. On peut en revanche supposer que tout sel d'indium possédant le même anion que le liquide ionique envisagé sera très soluble et pourrait permettre de former des mélanges binaires à haute concentration en cation métallique. A titre d'exemple, le sel InCl_3 s'avère très soluble dans les liquides ioniques à anion chlorure et permet de réaliser des mélanges binaires chloroindates très concentrés en indium, la miscibilité des deux sels étant totale jusqu'à une fraction molaire en InCl_3 égale à $x = 0,45$ [34, 36, 37]. Il n'existe cependant pas d'exemple similaire dans des liquides ioniques autres que chlorures. Ceci peut s'expliquer par le prix élevé des sels métalliques correspondants. A titre informatif, le sel $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ est commercialisé mais son prix est rédhibitoire (le gramme coûtait 109 euros hors taxe au 06/12/2011), ce qui peut expliquer qu'on n'y fasse pas référence dans la littérature.

I.4. Impacts sanitaires et environnementaux

I.4.1. Exposition professionnelle

Jusqu'au début des années 1990, les risques que pouvaient représenter l'indium et ses composés pour la santé des individus étaient peu connus. Au début des années 1990, compte tenu de l'utilisation massive de l'indium dans les composants des écrans plats et dans les semi-conducteurs, des interrogations ont été posées sur les risques potentiels que représentait une exposition professionnelle aux composés de l'indium. Les premiers tests biologiques sur les animaux ont montré que les composés de l'indium de type ITO, InAs, et InP, provoquaient de graves problèmes pulmonaires chroniques chez les hamsters [38, 39]. La toxicité de l'arséniure d'indium InAs a été comparée à celles de deux autres semi-

conducteurs largement utilisés dans l'industrie, l'arséniure de gallium GaAs et l'arséniure de gallium-aluminium AlGaAs [38]. Les résultats montrent que de ces trois semi-conducteurs, InAs est le plus toxique. La même équipe de recherche montre que l'InP est bien plus toxique que l'ITO [39]. Dans une publication antérieure, la toxicité de InCl_3 avait été prouvée sur des rats [40]. En 2003, l'étude d'un cas de pneumonie interstitielle causée par une exposition professionnelle à l'ITO a été publiée dans la littérature [41]. L'individu qui avait contracté cette maladie était un opérateur qui avait travaillé de 1994 à 1997 dans une usine de traitement de surface par l'ITO. Cet individu est décédé en 2001 des suites d'un pneumothorax bilatéral.

Face aux risques croissants auxquels sont exposés les employés des filières d'exploitations de l'indium, les directives de la Communauté Européenne fixent la valeur du seuil limite d'exposition professionnelle à l'indium sur les lieux de travail à $0,1 \text{ mg/m}^3$ [42], seuil également en vigueur au Japon [43].

1.4.2. Exposition par transfert dans l'environnement :

Des études ont montré que les populations qui habitent dans les régions géographiques où sont fabriqués des semi-conducteurs à base d'indium sont de plus en plus contaminées par les produits chimiques utilisés [4]. En effet, les concentrations de ces composés dans les nappes d'eau souterraines à proximité de ces usines sont bien plus élevées que dans les nappes souterraines qui en sont éloignées. La contamination à court ou à long terme des nappes d'eau souterraines via les effluents industriels peut provoquer des risques graves pour la santé des populations vivant à proximité des usines et pour l'écosystème. Ainsi en 2005, plusieurs usines chinoises qui extrayaient de l'indium de scories de zinc ont été contraintes de fermer leurs portes car elles étaient soupçonnées de rejeter des effluents toxiques dans les rivières environnantes.

Il semble donc indispensable de récupérer l'indium dans les déchets de production et dans les matériaux en fin de vie, et ceci même à l'état de traces compte tenu des dangers encourus par les populations.

I.5. Valorisation matière de l'indium à partir des e-déchets

I.5.1. L'indium dans les e-déchets

Les déchets électroniques, ou « e-déchets », contiennent une grande variété d'éléments. Certains de ces éléments sont valorisables, d'autres sont toxiques ou dangereux pour l'environnement et certains associent les deux propriétés. Ils sont tous hautement liés dans des compositions extrêmement complexes : métaux précieux (or, argent, palladium, platine), métaux « de base » (cuivre, aluminium, nickel, zinc, fer, étain...), métaux toxiques (mercure, indium, plomb, cadmium, arsenic...), composés halogénés (PBDEs : polybromodiphényle ethers, PBBs : polybrobiphényles, TBBPA : tétrabromobisphenol A, PCB : polychlorobiphényles) et plastiques. Le traitement des « e-déchets » s'avère donc complexe et coûteux.

Toutefois, d'un point de vue économique et environnemental, la rareté et/ou la toxicité de certains éléments associée(s) à la faible durée de vie des composants électroniques et électriques rendent nécessaire le recyclage des « e-déchets ». Le problème majeur associé au recyclage de ces déchets est le coût élevé des procédés de recyclage actuellement opérationnels. En effet il faut compter 12 semaines environ entre le moment de la collecte des déchets et leur traitement, ce qui entraîne des frais d'immobilisation importants [12].

La production secondaire de métaux critiques ne peut donc se développer de manière rentable que si le cours de ces métaux est élevé. Par ailleurs, la quantité de métaux critiques qui entre dans la conception des composants électroniques et électriques est faible. Par exemple, un écran LCD de 15 pouces (38,1 cm) contient environ 1 gramme d'indium seulement [44] bien que les usines d'élaboration des écrans LCD restent de loin celles qui engloutissent la plus grande quantité de l'indium produit dans le monde [10].

I.5.2. Devenir actuel des e-déchets

Le traitement des e-déchets s'effectue actuellement selon les étapes suivantes [45] :

1.5.2.1. Démontage :

Les e-déchets sont d'abord démontés manuellement. Certains éléments comme les condensateurs humides, ainsi que les accumulateurs Ni-Cd, les batteries au lithium, les interrupteurs au mercure et les diodes électroluminescentes sont isolés. Après cette étape, le stockage et le traitement des matières sont effectués selon les directives légales relatives aux déchets et aux techniques de stockage [45].

Les écrans LCD, source potentielle importante d'indium secondaire, sont constitués de plusieurs feuilles plastiques, de circuits imprimés, d'une dalle de verre et de tubes fluorescents de rétro-éclairage pour les plus anciens. Ces tubes de rétro-éclairage, qui contiennent du mercure, doivent être traités avec précaution. Une fois démontés, ils sont dirigés vers une filière spécifique de traitement des tubes et lampes à décharge. Toutefois, avec la nouvelle génération d'écrans LCD à LED, le problème de traitement des composants contenant du mercure va progressivement disparaître.

1.5.2.2. Broyage et séparation :

Le broyage et la séparation s'effectuent progressivement en réduisant les composants électroniques à un produit de la taille d'un grain de sable à l'aide de divers broyeurs. Le matériau ainsi obtenu est ensuite séparé en métaux, matières plastiques et fibres synthétiques selon des procédés de séparation différents (aimants, séparateurs à haute capacité, tamis).

1.5.2.3. Recyclage :

Le recyclage est ensuite réalisé à partir de sept fractions :

- Les métaux : il existe différents procédés de recyclage des métaux, par pyrométallurgie, par hydrométallurgie et par biométallurgie.
 - Le *procédé pyrométallurgique* [46] englobe l'incinération ou la fusion des e-déchets dans un four à plasma d'arc dans les hauts fourneaux et est basé sur les réactions en phase gazeuse à haute température. C'est la méthode traditionnelle de récupération des métaux ferreux. Dans ce procédé le matériau issu du broyage est brûlé dans les hauts fourneaux ou on l'introduit dans des bains de métaux en fusion pour éliminer les plastiques.
 - Le *procédé hydrométallurgique* est un procédé de plus en plus étudié pour la récupération des métaux. Ce procédé est beaucoup plus simple et peut être mieux contrôlé que le procédé pyrométallurgique [47]. Il est basé sur la

lixiviation des matériaux solides par un acide ou une base [10], permettant de solubiliser les constituants solides d'un matériau. A partir de ce lixiviat, une seconde étape consiste à réaliser des séparations et des purifications avec des techniques bien connues comme l'extraction par un solvant, la précipitation des impuretés, l'adsorption etc. La troisième étape consiste à traiter la solution par électrolyse, réduction chimique ou cristallisation pour récupérer les métaux.

- Le *procédé biométallurgique* est quant à lui un procédé prometteur, qui a de l'avenir car des avancées significatives ont été réalisées dans ce domaine durant ces dernières années. La biométallurgie est basée sur la lixiviation microbienne.

Ce procédé met à profit les capacités qu'ont les bactéries dites lixiviantes à oxyder les sulfures métalliques. De nombreuses recherches sont menées à l'heure actuelle pour élargir le champ d'application de la biométallurgie [46, 48].

- *Les matières plastiques* sont recyclées, dans la mesure où le tri par critère de pureté est possible; dans le cas contraire, ces matières sont utilisées à des fins énergétiques ou thermiques.
- *Le verre* peut être réutilisé dans l'industrie du verre ; il est possible d'utiliser des écrans de télévisions contaminés (verre conique) comme fondant de scorification.
- *Les circuits imprimés* : une récupération pyrométallurgique ou hydrométallurgique des métaux qui le constituent est généralement mise en œuvre (métaux précieux principalement).
- *Les composants* sont retraités dans la mesure du possible. Si tel n'est pas le cas ils sont incinérés comme des déchets spécifiques ou stockés dans des décharges souterraines.
- *Les prises et connecteurs*, à partir desquels des métaux peuvent être récupérés de manière mécanique ou thermique; les matières plastiques sont recyclées ou valorisées.
- *Les câbles*, dont les composants métalliques peuvent être récupérés de manière mécanique ; les matières plastiques sont recyclées ou valorisées.

I.5.2.4 Résidus non recyclables :

La quantité de matières non recyclables varie selon les e-déchets [45]. Par exemple, dans le cas des téléviseurs les plus anciens, il reste d'éventuels déchets résiduels ou déchets spécifiques, tels que des boîtiers en bois aggloméré, des condensateurs, des tubes cathodiques et des matières contenant du brome. Pour ce type de téléviseurs, le taux de recyclage s'élève à environ 70 %. Pour les téléviseurs récents équipés de boîtiers en matières plastiques ce taux atteint environ 90 %, comme c'est le cas d'appareils bureautiques et de communication.

I.5.3. Existant en matière de récupération de l'indium

Les déchets électroniques en fin de vie sont une ressource secondaire importante pour la récupération de métaux critiques et/ou précieux. Leur récupération et en particulier celle de l'indium dans les e-déchets est pourtant assez peu développée, mis à part au Japon, où plusieurs procédés existent à l'échelle industrielle :

- Le Japonais *Dowa Mining*, qui assure la plus grande part du recyclage mondial de l'indium [49], traite les rebuts des usines de fabrication d'écrans LCDs du Japon et de la Corée du Sud. Dowa Mining a également établi une technologie pour recycler les produits finis mais les détails ne sont pas publiés dans la littérature.
- *Sharp* [50], fabricant d'équipements électroniques Japonais, recycle l'indium contenu dans l'ITO des écrans LCD en fin de vie. L'indium est récupéré à partir de lixiviats acides grâce à une nouvelle technologie de séparation non publiée dans la littérature. Selon Sharp, ce procédé de récupération de l'indium utilise des réactifs chimiques « classiques » et n'est pas consommateur d'énergie.
- La société Belge *Umicore*, par ailleurs leader mondial du recyclage de métaux précieux, produit de l'indium à partir de trois types de déchets : les résidus provenant des activités des fonderies et de raffinage du zinc, les déchets issus des industries de fabrication de composés et de produits à base d'indium et les déchets électroniques en fin de vie (écrans LCD des téléphones portables).

On trouve très peu d'informations d'ordre expérimental sur ces procédés industriels, car le nombre de publications correspondantes est très réduit et les détails sont généralement sommaires en raison de l'importance stratégique que représente l'indium. Une chose est sûre, les procédés existants sont pour l'instant complexes et leurs rendements sont particulièrement faibles [12]. Ces procédés comportent en effet de nombreuses étapes :

- Un *traitement pyrométallurgique* est souvent mis en œuvre afin de préconcentrer l'indium dans le résidu à traiter
- Un *traitement hydrométallurgique* comprenant une étape de lixiviation du résidu suivie d'une étape de séparation solide/liquide (précipitation sélective, cémentation) ou liquide/liquide (extraction dans un solvant) comportant plusieurs étapes.
- La phase riche en indium ainsi récupérée doit ensuite subir plusieurs étapes de *raffinage* (chimique, électrolytique et thermique) pour atteindre une pureté suffisante pour la réutilisation de l'indium dans l'industrie électronique.

D'autres procédés de récupération de l'indium sont actuellement à l'étude mais ne sont pas encore exploités industriellement [51-53]. Inoue *et coll.* [51, 52] ont publié des travaux concernant la récupération d'indium issu des téléviseurs à écrans plats en fin de vie. L'indium est récupéré à partir des lixiviats acides à l'aide d'une résine imprégnée d'un extractant spécifique de l'indium.

La possibilité de récupération de l'indium par extraction liquide/liquide dans un solvant organique moléculaire a été étudiée par plusieurs auteurs [54-62]. Différents solvants (hexane, toluène, kérosène...) et extractants (solvatants, échangeur d'ions) ont été testés et l'influence de paramètres tels que le pH et la présence d'ions chlorure ont été étudiés, ainsi que la sélectivité des systèmes d'extraction lors de la présence d'autres espèces métalliques. Kubota *et coll.* [53] ont quant à eux étudié la potentialité des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques pour la récupération de l'indium par extraction liquide/liquide. Les résultats de ces études sont présentés en détail plus loin dans le paragraphe consacré à l'extraction liquide-liquide (§ 1.6.).

Chou *et coll.* [63] ont étudié la possibilité de récupération de l'indium par électrocoagulation. Ce procédé, classiquement utilisé dans le traitement des effluents aqueux, consiste à générer électrochimiquement des cations métalliques à partir d'anodes

de fer ou d'aluminium. La formation simultanée d'ions OH^- à la cathode entraîne la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes. La formation d'hydroxydes de fer favorise la récupération de l'indium par adsorption et co-précipitation. Toutefois, une chute importante du rendement est observée en présence de chlorures, ce qui défavorise l'utilisation de ce procédé, car les lixiviats de déchets contenant de l'indium sont généralement obtenus par lixiviation chlorhydrique. Par ailleurs, l'efficacité de récupération diminue avec la concentration en indium.

I.6. L'extraction liquide/liquide pour la récupération de métaux

I.6.1. Généralités

I.6.1.1. Principe

L'extraction est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agro-alimentaire[64].

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Généralement on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extraire, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat.

En pratique l'utilisation de ce procédé requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extraire et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution) donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique etc.

I.6.1.2. Grandeurs caractéristiques

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a édité une version révisée et étendue de ses recommandations concernant la nomenclature relative à l'extraction liquide-liquide [65]. Ce document nous a servi de référence de base, notamment pour le tableau des notations (Tableau 10).

L'extraction est définie en termes de :

- **Constante d'extraction (K_{ex})** : constante se rapportant à une réaction d'extraction et traduisant l'état d'équilibre en termes de concentration des espèces impliquées.
- **Rapport de distribution** ou coefficient de distribution (**D**) : rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (indépendamment de sa forme chimique) à sa concentration totale dans l'autre phase. Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre.
- **Rendement d'extraction** ou fraction extraite (**E**) : fraction (souvent exprimée en pourcent) de la quantité totale d'un soluté que l'on retrouve dans l'extrait.

<i>Symboles</i>	<i>Unité</i>	<i>Signification</i>
D		Rapport de distribution
E	%	Fraction extraite (rendement d'extraction)
K_{ex}		Constante d'extraction exprimée en termes de concentration
V	L ou m ³	Volume de solution

Tableau 10: Récapitulatif des principales grandeurs caractéristiques et notations correspondantes utilisées en extraction liquide/liquide

Pour calculer le coefficient de distribution dans les liquides ioniques, certains auteurs [53] utilisent l'équation I.2 déjà utilisée dans le cas des solvants organiques. D'autres auteurs

[66, 67] utilisent l'équation I.3 qui tient compte des masses des phases aqueuse et organique.

$$D = \frac{C_{\bar{X}}}{C_X} \quad (\text{éq I. 2})$$

Avec $C_{\bar{X}}$ = concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase organique.

C_X = concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase aqueuse.

$$D = \frac{C_{\bar{X}}}{C_X} \times \frac{m_{aq}}{m_{org}} \quad (\text{éq I. 3})$$

avec $C_{\bar{X}}$ = concentration finale de l'indium sous toutes ses formes dans la phase organique.

C_X = concentration finale de l'indium sous toutes ses formes dans la phase aqueuse.

m_{aq} = masse de la phase aqueuse.

m_{org} = masse de la phase organique.

Seule la première méthode de calcul du coefficient de distribution a été utilisée pour le calcul du coefficient de distribution au cours de notre étude de l'extraction de l'indium. L'analyse élémentaire de traces en milieu liquide ionique étant complexe et peu développée, la concentration dans la phase liquide ionique, $C_{\bar{X}}$, a été estimée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale d'indium dans la phase aqueuse.

Le terme de rendement ou pourcentage d'extraction est employé pour exprimer le rapport de la quantité de matière extraite dans la phase organique à l'équilibre sur la quantité de matière initiale dans la phase aqueuse (équation I.4).

$$\% E \text{ ou } R = \frac{n_{\bar{X}}}{n_X} \times 100 \quad (\text{éq I. 4})$$

Avec $n_{\bar{X}}$ = quantité de matière de l'espèce X dans la phase organique.

n_X = quantité de matière de l'espèce X dans la phase aqueuse.

Ces deux paramètres que sont le coefficient de distribution et le rendement d'extraction, permettent de déterminer l'efficacité du système d'extraction. Dans la pratique, la notion la plus utilisée pour définir l'efficacité de l'extraction est le rendement d'extraction. Le coefficient de distribution, qui fait appel aux concentrations, sert à la modélisation des

phénomènes d'extraction car il permet de déterminer la nature des espèces extraites, le nombre d'extractants ou même d'ions H^+ échangés lors du processus d'extraction etc.

I.6.1.3. Classification des systèmes d'extraction

Les deux grands types de processus d'extraction sont : les extractions non compensées et les extractions par échange d'ions.

- **Extractions non compensées :**

Dans le cadre des extractions non compensées, les extractions simples de molécules correspondent à la situation la plus banale dans la mesure où les forces motrices du transfert sont de nature purement physique et où les solutés possèdent le plus souvent la même structure moléculaire dans les deux phases.

Les extractions à l'aide de réactifs solvatants constituent un sous-groupe très important de la famille des extractions non compensées, mais se différencient du sous-groupe précédent par le fait que le transfert de matière résulte cette fois d'une interaction chimique relativement forte et que le soluté possède pour cette raison une structure peu différente ou différente dans chacune des deux phases. A ce sous-groupe, il se rattache un certain nombre de composés possédant des groupements oxygénés, soufrés ou phosphorés donateurs de doublets électroniques comme les alcools (butanol, octanol, décanol, etc.), les cétones (méthylisobutylcétone, cyclohexanone, etc.), les éthers (éther éthylique ou propylique), les esters (acétate de butyle ou d'isoamyle), les amides (butyloctanamide), les sulfoxydes (dioctyl ou diphenyl sulfoxyde), les trialkylphosphates (notamment le tributylphosphate TBP qui joue un rôle primordial dans l'industrie nucléaire et dont l'étude des propriétés a fait l'objet de très nombreux travaux [68-70]), les dialkylalkylphosphonates (typiquement dibutylbutylphosphonate), les oxydes de trialkylphosphine (par exemple l'oxyde de trioctylphosphine TOPO), etc. Les composés précédents, purs ou dilués dans un diluant organique, sont capables de solvater les ions (ions hydrogène et cations métalliques) et de remplacer plus ou moins complètement leurs molécules d'eau de solvation. Par suite, l'extraction passe par la formation de cations plus hydrophobes qui s'associent à des anions minéraux (NO_3^- , ClO_4^- etc.) ou organiques (par exemple picrate) pour donner finalement des entités neutres extractibles. L'extraction est favorisée par la basicité de l'extractant. Elle croît dans l'ordre de la série suivante : alcools, éthers, cétones, phosphates

(TBP), phosphonates, oxydes de phosphine (TOPO). Il est à noter que le comportement des solutions organiques s'écarte souvent des lois de l'idéalité dans les systèmes mettant en œuvre les composés précédents. Divers autres composés tels que les sulfures de dialkyle (sulfure de di-n-hexyle : $C_6H_{12}-S-C_6H_{12}$, sulfure de méthyle et de dodécyle : $CH_3-S-C_{12}H_{25}$), les sulfures de trialkylphosphine (CYANEX 471X), les pyridines substituées (Acorga CLX50), les bibenzimidazoles (ACORGA ZNX50), etc., sont aussi considérés comme des réactifs solvatants par divers auteurs [71, 72]. Ces composés extraient généralement les ions métalliques par formation de complexes moléculaires neutres ayant une stœchiométrie bien définie par exemple $PdCl_2(\text{sulfure de di-n-hexyle})_2$, $CuCl_2(ACORGA\ CLX50)_2$ ou encore $Zn_2Cl_4(ACORGA\ ZNX50)_2$ [73-75]. Enfin, avec les amines qui sont plus basiques que les composés précédents, les ions H^+ sont fortement retenus de sorte que les paires d'ions formées peuvent ensuite jouer le rôle d'échangeurs d'anions.

- **Extraction par échange d'ions :**

En ce qui concerne la famille des extractions par échange d'ions qui reposent par essence même sur une réaction chimique, il faut distinguer les extractions fondées sur un échange de cations et celles impliquant un échange d'anions.

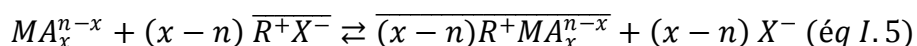
- *Extraction par échange de cations*

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide ou encore les sels de tels composés. Si l'échange cationique s'effectue avec un ion H^+ , c'est-à-dire si l'extractant est utilisé sous sa forme acide la distribution du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend généralement du pH. En revanche, si l'échange est intermétallique, la distribution est le plus souvent indépendante du pH. Les réactions conduisant à l'extraction d'un métal par échange de cations sont très variées. Une telle diversité trouve son origine dans le fait que les extractants présents dans le solvant peuvent être plus ou moins auto-associés et plus ou moins ionisés, mais aussi dans le fait que les espèces extraites peuvent exister sous des formes très différentes (paires d'ions, complexes moléculaires simples, complexes cycliques neutres, aussi appelés chélates, complexes polymétalliques moléculaires, etc.). Parmi les extractants cationiques, on peut citer les acides sulfoniques (HDNNS), carboxyliques (VERSATIC® 10), phosphoriques (HDEHP), phosphoniques (PC-88A), phosphiniques (CYANEX® 272), thiophosphiniques (CYANEX® 301 et

302), les hydroxyoximes (ACORGA® P50, LIX® 63, LIX® 860, etc.) ou encore les 8-hydroxyquinoléines substituées (KELEX® 100, LIX® 26) [64].

○ *Extraction par échange d'anions*

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles protonées (ALAMINE 336, HOSTAREX A324, etc.) ou d'ammoniums quaternaires (ALQUAT 336). Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anions. Le métal à extraire M^{n+} est présent en phase aqueuse sous forme de complexes anioniques de type MA_x^{n-x} . L'extractant est un composé organique cationique R^+ hydrophobe, d'anion X^- . Au cours de la réaction d'échange, il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique :



avec MA_x^{n-x} = complexe anionique du métal à extraire

$\overline{R^+X^-}$ = extractant se trouvant dans la phase organique

Industriellement, les extractions par échange d'anions sont utilisées pour réaliser la séparation cobalt-nickel en milieu chlorure où le cobalt est extrait sélectivement sous la forme de complexe chlorure anionique, ou encore l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide. La dés extraction des éléments métalliques peut être obtenue en déstabilisant les complexes anioniques extraits et/ou, pour ce qui est des amines, en revenant à la forme moléculaire de ces dernières. Par exemple, le cobalt(II) peut être tout simplement dés extrait dans l'eau. Enfin, avant toute réutilisation, l'échangeur d'anions doit être reconditionné.

• **Extraction dans les liquides ioniques**

Les liquides ioniques ont tout d'abord été utilisés en électrochimie comme électrolytes au début du XX^e siècle [76].

Les premières études menées sur l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques dans les liquides ioniques ont porté sur les éthers couronnes et leur affinité vis-à-vis du strontium et des alcalins [77, 78]. En effet les ions métalliques se trouvant par exemple dans une phase aqueuse auront tendance à rester plutôt hydratés dans cette dernière plutôt que dans un liquide ionique hydrophobe [79]. Un extractant dissous dans le liquide ionique chélatera les

ions métalliques pour former des complexes plus hydrophobes extractibles par le liquide ionique [78-80]. C'est pour de telles raisons que des extractants classiques utilisés dans les solvants organiques traditionnels tels que les éthers couronnes [79], les calixarènes [80], le TOPO [53] etc... sont souvent utilisés dans les liquides ioniques. Un grand nombre de travaux ont ensuite suivi ces deux travaux exploratoires, pour comprendre le mécanisme d'extraction et les facteurs l'influençant [81]. Dans certains systèmes d'extraction liquide-liquide, le liquide ionique est dissous dans un solvant organique afin de réaliser un échange ionique. C'est le cas des travaux réalisés par Giridhar *et coll.* dans lesquels l'ALQUAT 336 a été utilisé dans le chloroforme pour extraire les ions palladium par échange ionique [82]. Il existe quelques systèmes où le liquide ionique, alors à tâche spécifique, extrait de manière quasi quantitative le cation métallique en absence d'extractant [83, 84].

Un des verrous scientifiques actuels à l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction liquide-liquide est la difficulté de dés extraction des cations métalliques et leur utilisation en tant que solvants d'extraction représente un véritable défi pour la compréhension de la chimie mise en œuvre dans ces milieux nouveaux.

1.6.2 Extraction liquide/liquide de l'indium

L'extraction de l'indium se fait par attaque acide, généralement avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, les solutions issues de ce traitement ont des acidités élevées ($[H^+] = 4 \text{ à } 7 \text{ mol/L}$) [54].

1.6.2.1. Extractions non compensées à l'aide de réactifs solvatants

Le TBP et le TOPO sont les extractants solvatants les plus utilisés pour l'extraction liquide/liquide de l'indium [55]. La plupart des travaux réalisés avec ces deux extractants a été effectuée dans les solvants organiques tels que l'hexane, le toluène, le kérosène, le Solvesso 150 etc. Les structures chimiques du TBP et du TOPO sont représentées sur la Figure 5 ci-dessous :

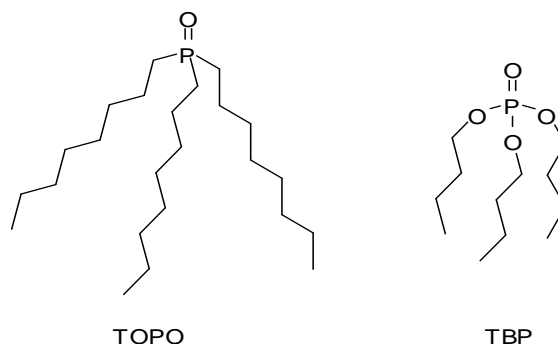


Figure 5: Structures chimiques du TOPO et du TBP

L'extraction de l'indium à partir d'une solution concentrée en chlorure ou en acide chlorhydrique (3 à 10 mol/L) par le TBP ou le TOPO se fait via un mécanisme de solvation [54]. Cette extraction est basée sur la différence de solvation d'une espèce électriquement neutre (molécule ou paire d'ions) par une phase aqueuse et une phase organique. Dans le cas des ions métalliques, la nature du contre-ion est importante pour la formation d'une paire neutre extractible.

Lorsque l'ion indium est extrait par le TBP, d'un milieu riche en acide chlorhydrique, l'augmentation de la concentration en HCl entraîne une augmentation du coefficient de distribution de l'indium jusqu'à une valeur maximum (Figure 6).

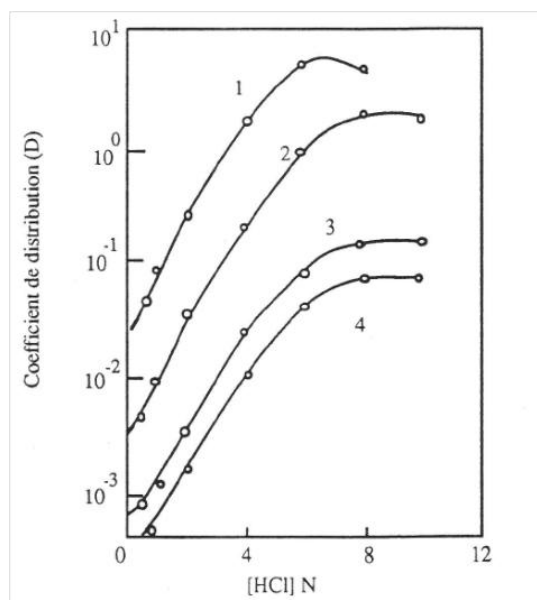
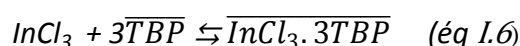


Figure 6: Variation du coefficient de distribution de l'indium (III) en fonction de la concentration de HCl. Etude de l'extraction de l'indium (III) par le TBP. 1) [TBP] = 3,67 M ; 2) [TBP] = 2,0 M ; 3) [TBP] = 1,0 M et 4) [TBP] = 0,75 M. D'après [54, 58].

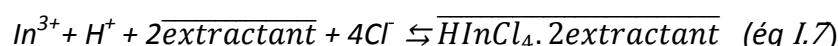
Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène, basées sur la nature des espèces extraites.

Paiva [55] et Golinski [58] expliquent la présence de cette valeur maximale du coefficient de distribution par l'existence d'espèces différentes selon la concentration en HCl : $\text{InCl}_{3.n}\text{TBP}$ ($2,3 < n < 2,5$) jusqu'à une concentration en HCl de 6 M correspondant au coefficient de distribution maximum puis $\text{HInCl}_{4.n}\text{TBP}$ pour des concentrations plus élevées en HCl. La diminution du coefficient de distribution au-delà d'une concentration en HCl de 6 M s'expliquerait par le fait que l'espèce $\text{HInCl}_{4.n}\text{TBP}$ est plus hydrophile que l'espèce $\text{InCl}_{3.n}\text{TBP}$ [54, 58].

De *et coll.* [57] ont eux proposé $\text{InCl}_{3.3}\text{TBP}$ comme étant l'espèce extraite lors de l'extraction de l'indium contenu dans du HCl :



Inoue *et coll.* [51] avancent que l'espèce extraite lorsque l'indium est extrait par le TOPO ou le CYANEX 925 est un complexe solvaté de formule générale $\text{HInCl}_{4.2}\text{extractant}$ (équation 1.7) :

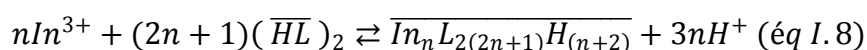


Enfin, pour Hasegawa *et coll.* [59], $\text{InCl}_{3.2}\text{TOPO}$ est l'espèce extraite en milieu acide chlorhydrique par le TOPO.

1.6.2.2. Extraction par échange d'ions :

- *Echange de cations*

Les systèmes d'extraction par échange d'ions ont également été utilisés pour extraire l'indium contenu dans une phase aqueuse. Parmi ces systèmes, on peut citer les extractants acides tels que les acides carboxyliques ou les composés acides organophosphorés. L'équation générale des réactions d'extraction avec les acides organiques est la suivante :



Le HDEHP (acide di(2-éthylhexyl)phosphorique) est l'un des extractants acides organophosphorés les plus utilisés dans la littérature dans les procédés d'extraction liquide/liquide de l'indium [55]. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 7.

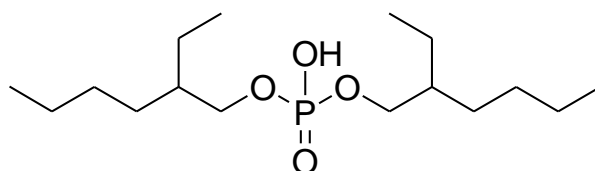
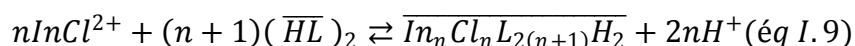


Figure 7: Structure chimique du HDEHP

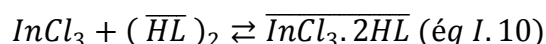
Lorsque le HDEHP est utilisé pour extraire de l'indium, n est supérieur ou égal à 1 et $(HL)_2$ représente la forme dimérique du HDEHP dans l'équation 8 [55].

Tomii *et coll.* [60] ont étudié l'extraction de l'indium contenu dans de l'acide sulfurique en milieu isoparaffine en présence des ions Zn^{2+} et Fe^{3+} à partir de plusieurs organophosphorés : acides monoalkylphosphoriques, dialkylphosphoriques et trialkylphosphoriques tels que l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP), l'acide tributylphosphorique etc...

L'extraction de l'indium à l'aide d'acides organophosphorés est le plus souvent réalisée à partir de phases aqueuses acide sulfurique H_2SO_4 ou acide nitrique HNO_3 . Les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus suivant l'ordre $HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$ [61]. Les travaux de Sato *et coll.* [61] ont permis de montrer que l'efficacité de l'extraction de l'indium est fonction de la nature de l'acide de la phase aqueuse. A partir de phase aqueuse acide chlorhydrique de faible et de moyenne concentration, l'extraction de l'indium par des acides organophosphorés s'effectue selon l'équation I.9 :



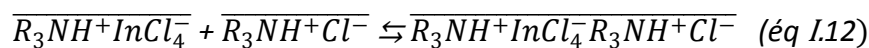
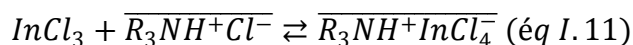
Lorsque l'acidité du milieu est supérieure à 5 mol/L, la réaction d'extraction s'effectue suivant l'équation I.10 :



- *Formation d'une paire d'ion*

L'extraction de l'indium peut également se faire également par formation d'une paire d'ion [55]. Les réactifs couramment utilisés dans ce genre d'extraction sont généralement des sels d'ammonium.

Les réactions régissant ces systèmes d'extraction par formation de paire d'ion sont données dans les équations I.11 et I.12 :



1.6.2.3. Extraction en milieu liquide ionique

Kubota *et coll.* [53] ont étudié la potentialité des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques pour la récupération de l'indium par extraction liquide/liquide. A notre connaissance, c'est le seul article existant à ce jour traitant de l'extraction liquide/liquide de l'indium en milieu liquide ionique. Les auteurs ont utilisé le TOPO comme agent extractant et comparé l'efficacité de l'extraction dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium et dans le n-dodécane. Ils ont montré que le mécanisme d'extraction est différent dans les deux solvants, l'extraction en milieu liquide ionique se faisant par échange d'ion entre In^{3+} et le cation imidazolium. Il en découle que la présence d'acide chlorhydrique est défavorable lorsque l'extraction est réalisée en milieu liquide ionique, car l'indium(III) forme des complexes avec les chlorures et se trouve sous forme anionique à forte concentration en Cl^- . De bons rendements (98-100%) d'extraction ont toutefois pu être obtenus avec le liquide ionique pour des concentrations en HCl inférieures à 10^{-2} mol/L. La sélectivité du système liquide ionique-TOPO vis-à-vis des ions Sn^{4+} , Fe^{3+} et Al^{3+} a également été étudiée et s'avère meilleure qu'en milieu n-dodécane, particulièrement vis-à-vis du cation Fe^{3+} .

Les résultats obtenus par Kubota *et coll.* sont donc encourageants, mais la récupération de l'indium contenu dans le liquide ionique n'a pas été étudiée et le procédé est donc incomplet.

L'ensemble des différents systèmes d'extraction décrits dans ce paragraphe est une liste non exhaustive mais représentative des systèmes d'extraction de l'indium étudiés à ce jour.

1.7 L'électrodéposition de métaux pour la valorisation matière

1.7.1. *Principe de l'électrolyse*

L'électrolyse est un procédé qui consiste à faire circuler un courant entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. Il se produit alors des réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode (Schéma 1).

Les réactions faradiques aux électrodes s'accompagnent de phénomènes migratoires liés au transport des espèces chargées sous l'effet du champ électrique appliqué.

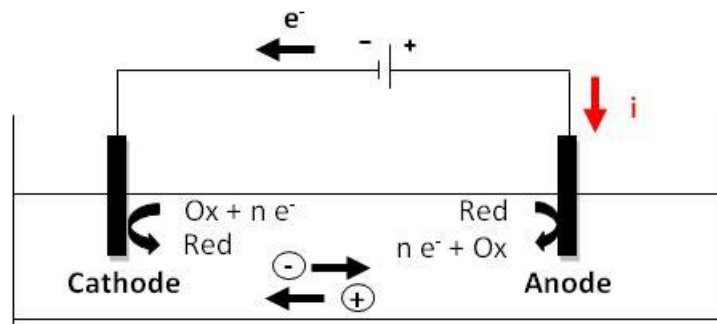
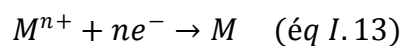


Schéma 1: Principe de l'électrolyse

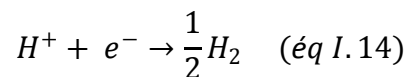
Dans le cas de la récupération des métaux, les ions métalliques sont réduits en métal à la cathode, on parle d'électrodéposition ou de déposition électrochimique :



Avec M^{n+} étant le cation métallique en solution, et n le nombre d'électrons échangés.

D'autres réactions peuvent se produire aux électrodes et affecter le rendement de déposition du métal :

- réduction des protons H^{+} avec dégagement gazeux d'hydrogène à la cathode :



- formation d'espèces susceptibles de réagir chimiquement avec les espèces formées par électrolyse ou les espèces présentes dans l'électrolyte.

La détermination des réactions électrochimiques qui peuvent se produire aux électrodes fait appel à des considérations thermodynamiques et cinétiques. La réduction des ions métalliques en métal doit intervenir à des potentiels supérieurs au potentiel de réduction du milieu électrolytique.

D'un point de vue thermodynamique, les métaux récupérables sont donc ceux dont le potentiel standard, dans les conditions chimiques de l'électrolyse (pH, espèces complexantes), est supérieur au potentiel thermodynamique de réduction du solvant, soit en milieu aqueux : H^{+}/H_2 et H_2O/H_2 . D'un point de vue thermodynamique, les métaux dits nobles sont donc facilement récupérables : or, argent, palladium, cuivre ...

A ces considérations thermodynamiques s'ajoutent des considérations cinétiques liées d'une part à la rapidité du transfert électronique entre l'électrode et les espèces en solution et d'autre part au transport de matière dans la cuve d'électrolyse. Plus le transfert électronique est lent, plus l'énergie électrique nécessaire à ce transfert est élevée : on parle de surtension par rapport au potentiel thermodynamique de la réaction électrochimique. La rapidité du transfert électronique est fonction du matériau d'électrode et de l'espèce électroactive.

1.7.2. Applications industrielles de l'électrolyse

L'électrolyse est utilisée industriellement depuis plus d'un siècle pour l'extraction et la purification de métaux [85], ainsi que pour l'élaboration de revêtements métalliques [86]. L'extraction de métaux par électrolyse à partir de minerais est beaucoup plus coûteuse que les procédés pyrométallurgiques, mais permet d'obtenir des métaux de plus grande pureté. Son utilisation à l'échelle industrielle concerne donc principalement la production de métaux de haute pureté soit par électro-extraction à partir des lixiviats de minerais obtenus par traitement hydrométallurgique, soit par raffinage électrochimique des métaux issus de la pyrométallurgie. L'électrolyse est également utilisée industriellement pour la production de métaux difficiles à extraire par voie chimique. C'est le cas de l'aluminium (procédé Hall-Hérault, 1886), des métaux alcalino-terreux (procédés Dow et IG Farben (1930) pour le magnésium) ou encore des métaux alcalins (procédé Down pour le sodium, 1924), extraits par électrolyse en milieu sel fondu à haute température.

L'électrolyse sert aussi à préparer des matériaux, métalliques ou non, conducteurs, semi-conducteurs ou isolants afin de les utiliser dans diverses applications technologiques, dont la plupart sont d'intérêt dans la perspective d'un développement durable (photovoltaïque). L'élaboration de revêtements métalliques par électrolyse est industrialisée depuis plus d'un siècle, principalement pour la protection des métaux contre la corrosion (nickelage, zincage, cuivrage) ou l'embellissement des structures métalliques (argenture, dorure, cuivrage). L'industrie électronique est également une grande utilisatrice de l'électrolyse, notamment pour la métallisation des circuits imprimés (cuivrage).

L'utilisation de l'électrolyse pour la récupération de métaux à partir de déchets est également ancienne. Elle a été mise en œuvre très tôt pour la récupération de métaux précieux (or, argent...), pour lesquels le recours à cette technique est économiquement

intéressant en raison de leur valeur marchande. L'application de l'électrolyse à la récupération d'autres métaux est plus récente et se heurte à des difficultés d'ordre économique, notamment pour la récupération de métaux à partir de solutions faiblement concentrées. Pour cette raison, l'application principale est le traitement des bains usés des industries de traitement de surface, fortement concentrés en ions métalliques.

1.7.3. Cas de l'indium

1.7.3.1 Procédés industriels existants

La déposition électrochimique de l'indium intervient principalement dans les procédés industriels de production de l'indium, sous-produit de la métallurgie du zinc et du plomb, qui font intervenir une étape d'électrolyse appelée raffinage électrolytique ou électroraffinage. La dernière étape de séparation hydrométallurgique aboutit à la fabrication d'un ciment d'indium, sur poudre de zinc ou sur aluminium. C'est ce ciment monté en anode qui subit l'étape d'électroraffinage, qui peut être réalisée en milieu aqueux ou en milieu sel fondu (électrolyte binaire $\text{ZnCl}_2 - \text{InCl}$, électrolyte ternaire $\text{ZnCl}_2 - \text{InCl} - \text{LiCl}$) [12].

Les réactions électrochimiques impliquant l'indium sont les suivantes :

à l'anode	milieu aqueux :	$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3e^-$	(<i>éq I. 15</i>)
	milieu sel fondu :	$\text{In} \rightarrow \text{In}^+ + e^-$	(<i>éq I. 16</i>)
à la cathode	milieu aqueux :	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	(<i>éq I. 17</i>)
	milieu sel fondu :	$\text{In}^+ + e^- \rightarrow \text{In}$	(<i>éq I. 18</i>)

Quel que soit le milieu d'électrolyse, l'efficacité de séparation de l'indium des impuretés contenues dans le ciment est fonction des potentiels d'oxydo-réduction mis en jeu.

L'électrolyse en milieu sel fondu présente deux avantages par rapport à l'électrolyse en milieu aqueux :

- pas de dégagement d'hydrogène lié à la réaction secondaire de réduction du proton
- un seul électron impliqué dans le système In^+/In , contre trois en milieu aqueux (gain énergétique)

En revanche, ce procédé nécessite des températures de fonctionnement plus élevées (250°C).

Le procédé en milieu aqueux peut être schématisé de la manière suivante [12] :

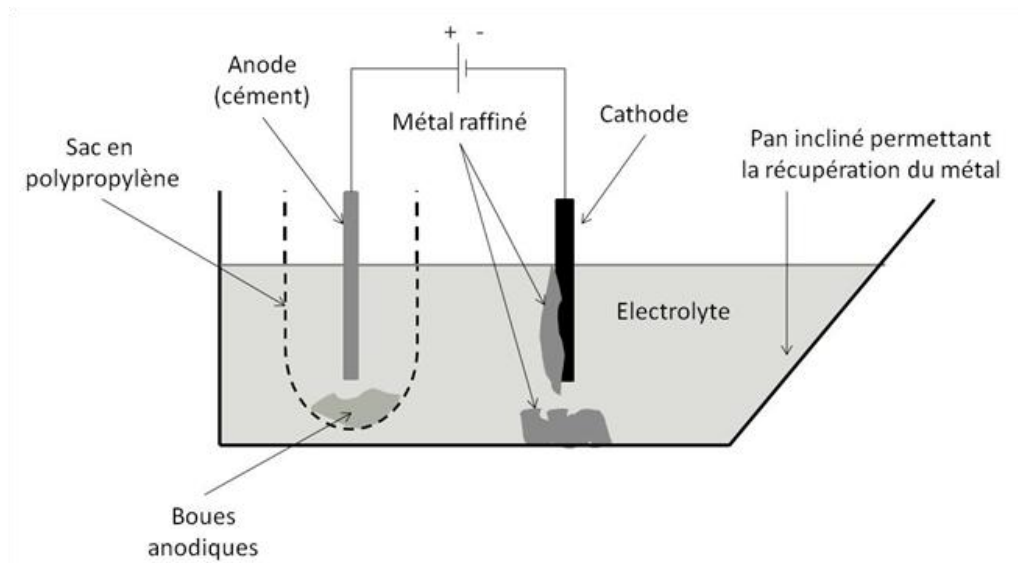


Schéma 2 : Electroraffinage (d'après [12])

Le ciment est placé dans un panier anodique, constitué d'une toile en polypropylène dont les pores sont de $2\mu\text{m}$, qui permet de récupérer les boues formées par certaines impuretés (plomb et étain majoritairement). On évite ainsi la dissémination de ces boues anodiques dans l'électrolyte, ce qui entraînerait la contamination de l'indium électrodéposé à la cathode par de l'étain et du plomb. L'électrolyte est constitué d'une solution de NaCl dont le pH est ajusté à 2 par ajout de HCl. Les cathodes utilisées dans le procédé sont en titane. Les anodes de ciment sont constituées d'indium impur contenant parfois plus de 1600 grammes par tonne d'impuretés. On peut obtenir par électroraffinage un indium métal à 99,97% de pureté.

I.7.3.2 Etat de l'art de la recherche

L'électrodéposition de l'indium intervient également au stade de la recherche en laboratoire, principalement dans l'élaboration de semi-conducteurs pour les photodiodes (InAs , $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{InGa}_{1-x}\text{Sb}_x$) [87] ou encore de couches absorbantes utilisées dans certaines cellules photovoltaïques (CIS : $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ ou plus récemment CIGS : $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2$) [88, 89].

- **Electrodéposition en milieu aqueux :**

L'électrodéposition de l'indium est généralement réalisée en milieu aqueux et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène lié à la réaction de réduction du proton. Cette

réaction secondaire est d'autant plus favorisée que le milieu est acide. Dans notre cas, l'électrodéposition directe de l'indium à partir d'un lixiviat acide pourrait donc conduire à la formation de dépôts métalliques de mauvaise qualité avec de faibles rendements faradiques. De nombreux travaux ont été publiés sur l'électrodéposition de l'indium en milieu aqueux. Quelques exemples représentatifs sont détaillés ci-dessous [87-90].

Massaccesi *et coll.* [90] ont publié leurs travaux sur l'électrodéposition d'un composé binaire de type indium-selenium In_2Se_3 . Dans ces travaux, les auteurs mettent en évidence le fait que l'électrodéposition de l'indium en milieu acide est associée à la réduction des protons H^+ entraînant un dégagement gazeux à la cathode. Prosini *et coll.* [88] ont étudié l'électrodéposition d'un alliage Cuivre-Indium. Dans leurs travaux, les auteurs montrent que l'indium peut être électrodéposé sans dégagement d'hydrogène lorsqu'il est en solution avec du cuivre. En effet, dans ces conditions expérimentales, l'apparition d'un signal de réduction de l'indium est observée à un potentiel plus positif permettant une « underpotential deposition » (UPD) 200 mV environ avant le dégagement d'hydrogène (Figure 8 ci-dessous).

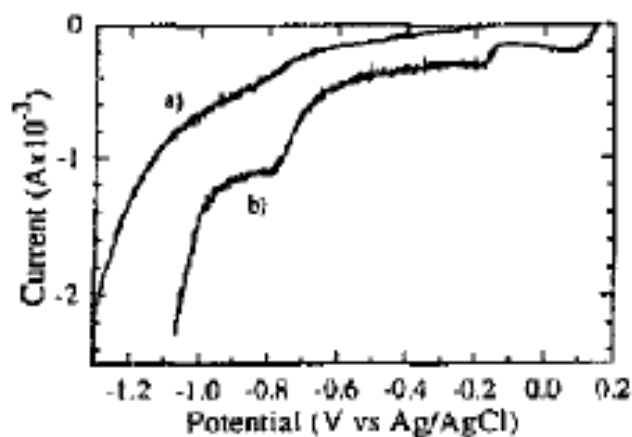


Figure 8 : Voltampérométrie linéaire réalisée dans une solution aqueuse contenant In^{3+} (a), et une solution contenant In^{3+} et Cu^{2+} (b), d'après [85].

Electrolyte support : KCl 0,1 M + H_3BO_3 0,1 M (pH = 3,35), électrode de travail Mo/verre.

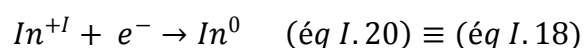
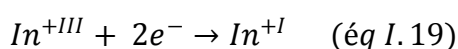
Ce phénomène UPD a également été identifié par R.C. Valderrama *et coll.* comme étant la formation d'un alliage Cu-In [91].

Munoz *et coll.* [89] ont, quant à eux, étudié l'électrodéposition de l'indium à partir d'électrolytes contenant de l'acide chlorhydrique. Les auteurs ont montré par une étude de

nucléation que la présence des ions chlorures favorise le procédé de transfert électronique lors de la réduction de l'In(III) en In(0). Les ions chlorures semblent jouer le rôle de « pont électronique » facilitant l'électrodéposition de l'indium sur carbone vitreux. Les auteurs ont également souligné la problématique du dégagement d'hydrogène à la cathode.

- **Electrodéposition en milieu sel fondu haute température :**

Les travaux publiés concernent exclusivement les milieux chlorures fondus (LiCl-KCl [92, 93], ZnCl₂-2NaCl [94] ou encore CaCl₂-NaCl [27]), dans lesquels l'indium dissous existe aux degrés d'oxydation +I et +III, l'In(I) étant stabilisé par formation de chlorocomplexes. La réduction de l'In(III) en In(0) s'effectue en deux étapes selon les équations I.19 et I.20 :



La Figure 9 ci-dessous présente un exemple représentatif de voltampérogrammes obtenus en milieu chlorure fondu. Les deux systèmes In(III)/In(I) et In(I)/In(0) sont réversibles.

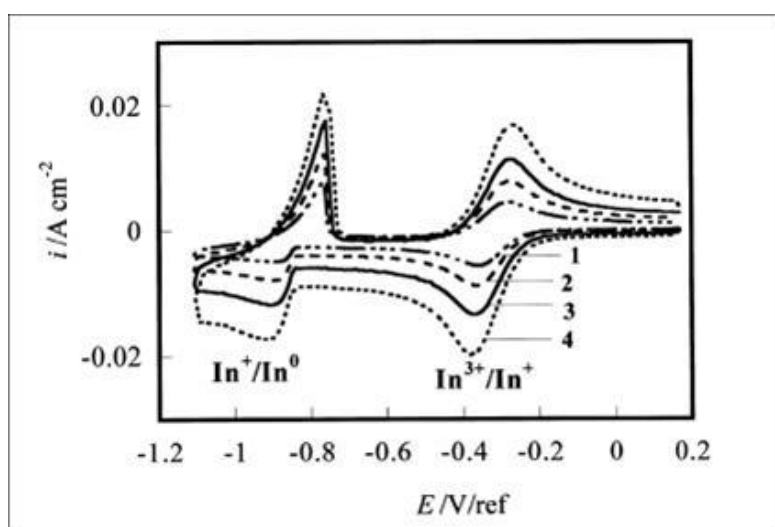


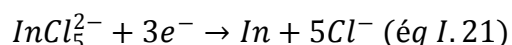
Figure 9: Voltampérogrammes obtenus sur carbone vitreux pour différentes vitesses de balayage dans une solution d'InCl₃ 5,75.10⁻⁶ M en milieu LiCl-KCl fondu (450°C), d'après Mohamedi et coll. [93]

- **Electrodéposition en milieu liquide ionique :**

Comme dans le cas des sels fondus à haute température, la plus grande partie des travaux publiés concernant l'électrodéposition de l'indium [28, 31] et de ses alliages (Pd-In [32], In-Sb [33]) ont été réalisés dans des liquides ioniques riches en anion chlorure : Reline (Chlorure de choline:urée) [31], AlCl₃ – DMPIC (chlorure de 1,2-diméthyl-3-

propylimidazolium) [28], ou encore EMICl-EMIBF₄ (EMI : 1-éthyl-3-méthylimidazolium) [32]. Seul l'In(III) apparaît stable dans ces milieux lorsque l'indium est présent en tant que soluté. Il est communément admis que l'In(III) se trouve alors sous forme complexée InCl_5^{2-} (voir § I.1.2.3.).

L'électrodéposition de l'In(0) s'effectue en une seule étape :



La Figure 10 ci-dessous présente un voltampérogramme représentatif du système In(III)/In(0) dans ces milieux :

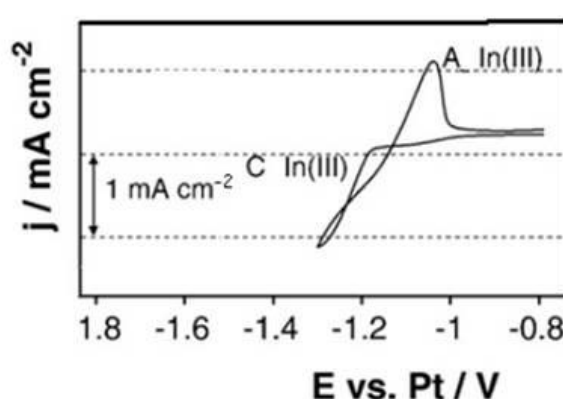


Figure 10 : Voltampérogramme obtenu sur molybdène dans une solution d'InCl₃ 50 mM en milieu Reline (chlorure de choline:urée), d'après Shivagan *et coll.* [31]

Lorsque les liquides ioniques chloroindates sont utilisés, la multiplicité des espèces supposées stables (InCl_6^{3-} , InCl_5^{2-} et InCl_4^- pour l'In(III), la stabilité de l'In(I) n'étant pas à exclure) [34, 36], conduit à des voltammogrammes plus complexes desquels il est difficile de déduire si la réduction de l'In(III) s'effectue en une ou deux étapes (Figure 11) :

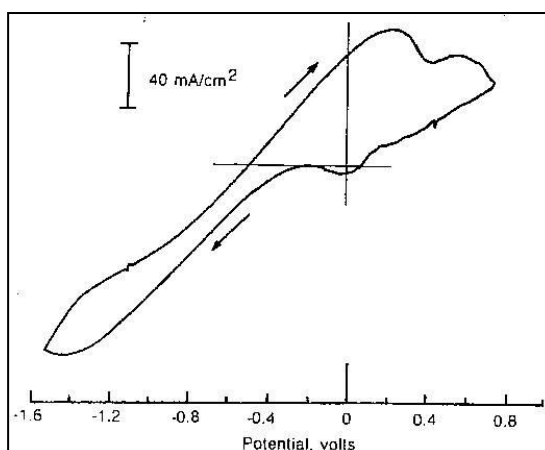


Figure 11 : Voltampérogramme obtenu sur platine dans un mélange InCl_3 – EMICl (45:55), d'après Carpenter *et coll.* [34].

Les données concernant l'électrodéposition de l'indium dans des liquides ioniques non halogénures sont très peu nombreuses. S. Zein El Abedin *et coll.* ont étudié le système In(III)/In(0) dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (BMPyrroINTf_2) à partir du sel InCl_3 [30]. Les voltampérogrammes obtenus sont beaucoup plus complexes qu'en milieu chlorure : sur platine, on observe une multitude de signaux cathodiques précédant la déposition en masse de l'indium (« bulk deposition », pic c_5 sur la Figure 12 ci-dessous) ainsi que plusieurs signaux anodiques lors du balayage retour. Sur électrode de carbone vitreux, un seul système redox est observé, mais la réaction de dépôt n'est pas totalement réversible.

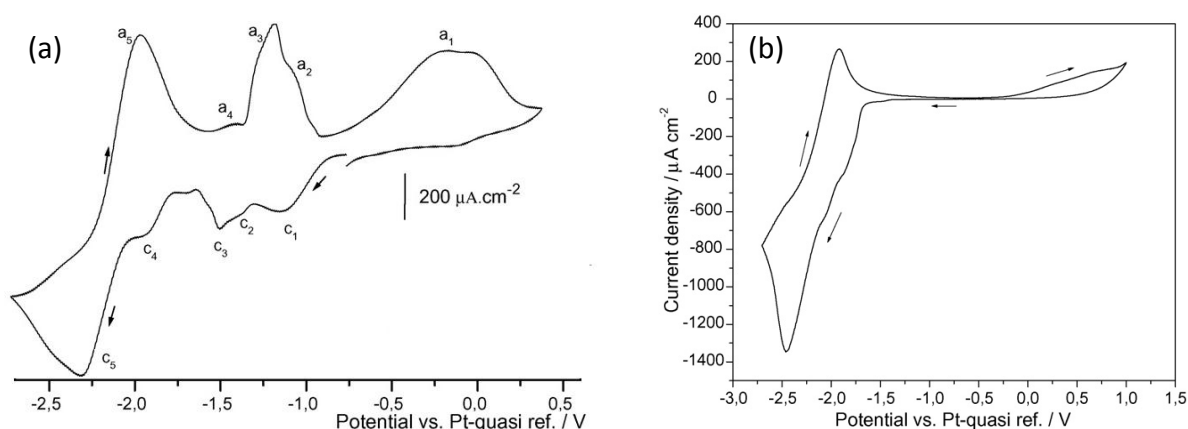


Figure 12 : Voltampérogrammes obtenus sur platine (a) et carbone vitreux (b) dans une solution d' InCl_3 en milieu BMPyrroINTf_2 , d'après Zein El Abedin *et coll.* [30]

CONCLUSION

L'indium est un métal rare dont l'importance stratégique croît au fur et à mesure du développement de ses applications technologiques. La demande en indium a particulièrement augmenté ces dernières années en raison du boom de la technologie LCD. Cette demande risque de croître encore dans les années à venir notamment avec l'arrivée prochaine sur le marché de la technologie CIS et CIGS dans le domaine du photovoltaïque. La rareté de ce métal associée à son utilisation croissante en fait à l'heure actuelle un métal critique dont l'approvisionnement futur est très incertain. Le risque de pénurie en indium primaire nécessite le développement à court terme du traitement des déchets électroniques représentant une ressource secondaire potentiellement abondante. Par ailleurs, la toxicité de l'indium justifie à elle seule le développement de procédés de traitement de ces déchets. La récupération de l'indium à partir de déchets électroniques est actuellement assez peu développée, mis à part au Japon, où plusieurs procédés existent à l'échelle industrielle. Ces procédés sont toutefois peu respectueux de l'environnement et fortement consommateurs d'énergie. La récupération de l'indium par extraction liquide/liquide suivie de son électrodéposition apparaît comme un procédé prometteur pour la récupération de l'indium. L'utilisation de liquides ioniques comme solvants d'extraction puis électrolytes en fait un procédé respectueux de l'environnement. L'extraction liquide/liquide est une méthode permettant de récupérer un métal de manière quantitative et quelques résultats expérimentaux prometteurs pour l'extraction quantitative de l'indium en milieu liquide ionique ont été décrits dans la littérature. L'électrolyse est une méthode sélective permettant de récupérer des métaux de grande pureté et permet de s'affranchir de l'étape de désextraction très difficile lors de l'utilisation des liquides ioniques. Toutefois, très peu de données existent concernant l'électrodéposition de l'indium en milieu liquide ionique et le système électrochimique impliqué est mal connu, notamment en raison de la spéciation complexe de l'indium dans ces milieux. Le développement de ce procédé d'extraction liquide/liquide – électrodéposition in situ nécessite donc une étude approfondie de chacune des deux étapes qui fait l'objet de cette thèse. Très peu de travaux ont été publiés concernant la récupération de métaux à l'aide des liquides ioniques et le procédé envisagé n'a, à notre connaissance, jamais été décrit.

CHAPITRE II

**LES LIQUIDES IONIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE :
SOLVANTS AUX PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
ORIGINALES**

INTRODUCTION

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu. Par exemple, dans les liquides moléculaires n'interviennent que des liaisons covalentes alors que les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides sont le siège de liaisons métalliques (amalgame Na-K liquide à température ambiante). Dans les liquides ioniques ce sont les interactions ioniques qui prédominent.

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques. Leurs propriétés physico-chimiques telles que leur stabilité thermique élevée, leur large fenêtre électrochimique, leur faible tension de vapeur, leur bonne conductivité électrique, leur haute conductivité thermique et leur fort pouvoir solvatant en font des milieux réactionnels particulièrement intéressants. De plus, certaines propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation permettant ainsi de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées telles que les batteries thermiques, l'électrochimie, la synthèse organique, inorganique et enzymatique, la catalyse..., en les ajustant en fonction des besoins [76].

Après un bref historique sur les liquides ioniques, ce chapitre bibliographique présentera leurs étapes de synthèse, leurs propriétés physico-chimiques qui en font des composés à forts potentiels pour substituer les solvants organiques classiques et leurs propriétés spécifiques qui permettent leur utilisation en tant que solvants/électrolytes. Ce chapitre traitera finalement des applications industrielles des liquides ioniques ainsi que des voies de recherches actuelles en ce qui concerne leur utilisation dans divers procédés.

II.1. Généralités sur les liquides ioniques

II.1.1. Définition

Il existe de nombreuses dénominations des liquides ioniques, parmi lesquelles, on peut citer : « sels fondus à basse température », « sels fondus », « liquides ioniques », « liquides ioniques à basse température », et plus récemment « liquides ioniques à température ambiante » dont l'acronyme anglo-saxon est RTIL (Room Temperature Ionic Liquids). Ces différentes dénominations suggèrent que la seule différence de température de fusion distingue les liquides ioniques des sels fondus à haute température. En effet, certains liquides ioniques sont liquides à température ambiante, sont stables à l'air et à l'eau et peuvent être manipulés comme des solvants classiques, contrairement aux sels fondus qui ne sont utilisables qu'en milieu inerte, à haute température et qui sont très corrosifs [95]. Les liquides ioniques sont généralement définis comme des sels ayant un point de fusion inférieur à 100°C [96], [97]. Cette définition, basée sur un choix arbitraire de température, donne peu d'informations sur leurs propriétés spécifiques et justifie de les classer dans une famille à part entière, différente de celle des sels fondus à haute température.

II.1.2. Historique

Historiquement, le premier composé souvent cité comme remplissant les critères définissant actuellement les liquides ioniques est le nitrate d'éthylammonium qui possède un point de fusion de 12°C et qui a été synthétisé en 1914 par Walden [98]. A l'époque, Walden n'avait aucune idée, ni de la définition actuelle des liquides ioniques, ni du potentiel que représentait ces composés. Mais d'après J. S. Wilkes, un liquide ionique antérieur à celui-ci est cette huile rouge qui se forme lors de la réaction de Friedel et Craft, décrite au 19^{ème} siècle, entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl_3 . Les moyens techniques de l'époque ne permettaient pas de décrire sa structure qui sera élucidée plus tard par le Pr. J. Atwood grâce à l'apparition de la RMN. Les liquides ioniques sont les dérivés des sels fondus à haute température qui ont eu par le passé des applications industrielles importantes telles que la production d'aluminium liquide

par réduction électrochimique de l'aluminium dans la cryolite fondue (Na_3AlF_6) à 980°C du procédé Hall-Héroult [85], ou la fabrication de batteries thermiques utilisant le mélange eutectique LiCl-KCl comme électrolyte [76]. C'est dans le but d'améliorer les caractéristiques des ces batteries thermiques et en particulier de résoudre les problèmes liés à leurs température de fusion élevées, que l'US Air Force lança un projet de recherche dans les années 1960 [96] sur l'utilisation d'électrolytes à points de fusion très bas. A cette époque, leurs températures de fusion élevées, de 355°C pour le mélange eutectique d'halogénure d'alcalin par exemple, constituaient la principale limitation à l'utilisation des sels fondus. Les premiers travaux de recherche concernant les liquides ioniques à bas point de fusion ont conduit à des composés inorganiques de type chloroaluminates constitués d'un mélange eutectique de chlorure d'aluminium et de chlorure alcalin et possédant une plus faible température de fusion que celle des sels fondus classiques et proche de celle de la définition actuelle des liquides ioniques (107°C pour l'eutectique $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ par exemple). Puis, les chercheurs de l'US Air Force se sont inspirés des travaux qu'avaient réalisés en 1951 Hurley et Wier [99, 100] sur des bains utilisés pour réaliser les dépôts électrolytiques d'aluminium. A cette époque, Hurley et ses collaborateurs ont synthétisé des électrolytes à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et d'halogénure de pyridinium et ont montré qu'un mélange EtPyrBr/AlCl_3 de composition 1:2 pouvait être liquide à basse température. L'utilisation de ces mélanges présente néanmoins un inconvénient majeur lié au cation pyridinium facilement réductible [101, 102]. Ce n'est qu'en 1982 que Wilkes, l'un des pionniers des liquides ioniques, publie ses travaux sur l'utilisation de cations de type imidazolium dont la bonne stabilité cathodique, comparée à celle des cations pyridinium, lui permet de fabriquer des batteries [103]. Mais leur association à des anions chloroaluminates, les rend instables et nécessite de les manipuler en atmosphère inerte. Finalement, en 1992, Wilkes et ses collaborateurs publient des travaux sur de nouveaux liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau [104]. Cette grande première a ouvert la voie à la synthèse d'un grand nombre de liquides ioniques dits « stables à l'air et dans l'eau ».

II.1.3. Synthèse et purification des liquides ioniques

Il existe une infinité d'associations possibles pour l'obtention de liquides ioniques. La communauté scientifique qui étudie les liquides ioniques, prédit 10^9 à 10^{18} liquides ioniques synthétisables, mais ces chiffres restent théoriques.

Les liquides ioniques les plus courants sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un contre-anion organique ou non. Même s'ils sont conçus pour des utilisations spécifiques, ils possèdent des structures assez particulières qui apparaissent de façon systématique, par exemple les cations hétérocycliques azotés sur lesquels l'azote a été quaternarisé ou encore les anions chlorure, hexafluorophosphate ou trifluorométhanesulfonate. Les liquides ioniques sont subdivisés en trois familles : les liquides ioniques de première génération, de deuxième génération et les liquides ioniques à tâche spécifique ou de troisième génération. D'une manière générale dans la littérature, les liquides ioniques de premières générations sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates [76, 97]. En revanche, il est important de souligner que dans certaines publications, les liquides ioniques à anion halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération [105, 106]. Quant aux liquides ioniques de deuxième génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques. L'appartenance à la famille des liquides ioniques de troisième génération correspond à une utilisation pour une tâche spécifique plus qu'à la nature des ions qui constituent ces liquides ioniques (Figure 13). En effet les liquides ioniques à tâche spécifique sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comporte un groupe fonctionnel.

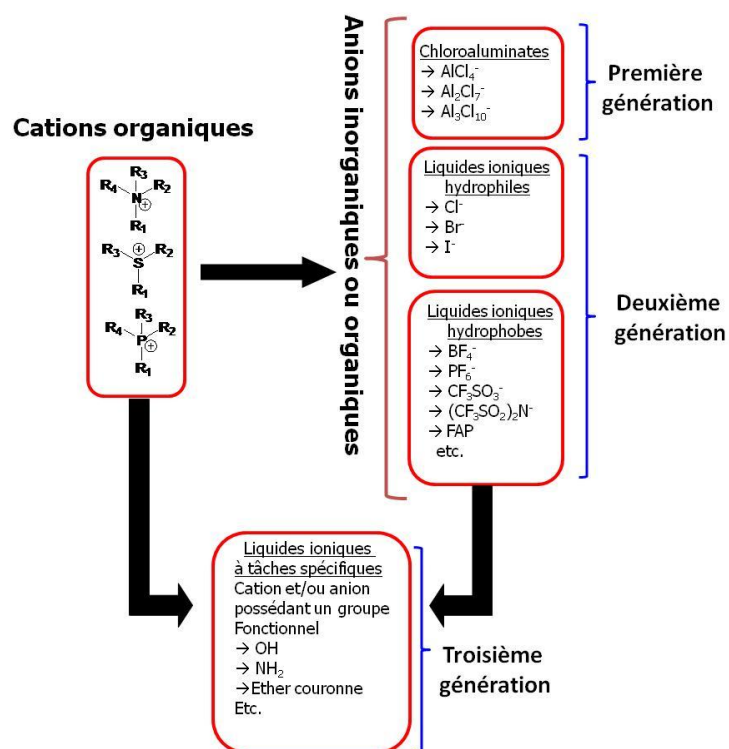


Figure 13: Les différentes classes de liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques dépendant fortement de la nature de la paire anion-cation, le choix de la paire d'ions va influencer directement l'apport que les liquides ioniques peuvent fournir aux différentes réactions de chimie organique. Pour cette raison, les liquides ioniques sont parfois définis comme « designer-solvents ». Le paragraphe II.2 a pour objectif de décrire, de rationaliser et d'expliciter certaines de ces propriétés remarquables qui les caractérisent.

II.1.3.1. Synthèse des liquides ioniques

La synthèse des liquides ioniques est un domaine extrêmement vaste compte tenu de la grande variété de sels potentiellement accessibles. De ce fait, certaines méthodes de synthèse restent particulières notamment pour la préparation de liquides ioniques à tâche spécifique que nous n'aborderons pas dans ce travail. Les liquides ioniques les plus communément utilisés sont en effet les liquides ioniques de deuxième génération, constitués d'un cation organique et d'un anion de type inorganique ou organique. La synthèse de ces liquides ioniques est effectuée en une ou deux étapes.

La synthèse des liquides ioniques de deuxième génération à anion halogénure ou sels organiques à anion halogénure, est réalisée par quaternarisation d'un hétéroatome via un halogénure d'alcane. La Figure suivante (Figure 14) décrit la synthèse d'un liquide ionique à anion halogénure à partir de précurseurs azotés.

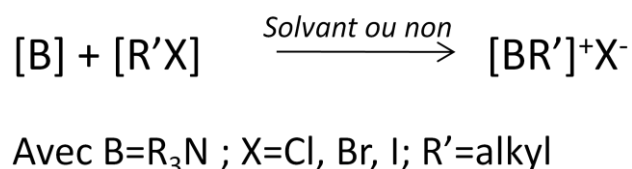
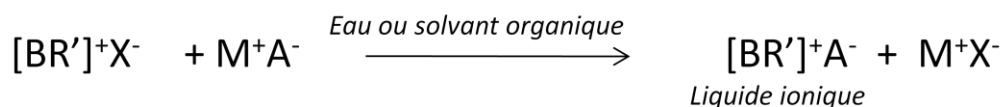


Figure 14: Schéma général de synthèse du liquide ionique à anion halogénure

La deuxième étape de synthèse des liquides ioniques de deuxième génération est réalisée à partir des sels organiques à anion halogénure par échange de l'anion (métathèse anionique) : Figure 15.



$B-R'$ = N-alkylpyridinium, N-alkylpyrrolidinium, N-alkylpipéridinium etc.

X^- = anion chlorure, bromure, iode.

M^+ = H^+ ou cation alcalin

A^- = anion $[BF_4^-]$, $[PF_6^-]$, $[NTf_2^-]$ etc.

Figure 15: Schéma général des synthèses de liquides ioniques par métathèse

II.1.3.2. Purification de liquides ioniques

La pureté des LI est un paramètre important car la présence d'impuretés peut gravement affecter leurs propriétés physico-chimiques [107]. Par conséquent, les LI doivent être synthétisés avec beaucoup de soin afin de limiter au maximum la présence d'impuretés dans le produit final et en particulier les traces d'eau, d'halogénures et les réactifs de départ.

La non volatilité des LI, qui est en général un de leur atout, est dans le cas de leur purification, un inconvénient majeur. Il est en effet impossible de les purifier par distillation comme la majorité des molécules organiques. Il est cependant parfois possible d'en extraire les espèces volatiles.

Différentes techniques sont disponibles pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LI notamment la coulométrie Karl Fischer [108]. Les traces d'halogénures peuvent être détectées à l'aide d'un test au nitrate d'argent [108] et peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [109], ou par électrophorèse capillaire [110]. La présence de composés organiques de départ résiduels peut être détectée par RMN du proton et du carbone.

II.1.3.3. Nomenclature

L'utilisation d'une terminologie claire, concise et sans ambiguïté est essentielle dans la transmission de l'information scientifique. Nulle part cela n'est plus important qu'en chimie où la plupart des études définissent une espèce chimique, à l'aide de sa structure, puis en étudient la réactivité et/ou d'autres propriétés intrinsèques. La nomenclature chimique reconnue par l'IUPAC s'efforce de rendre le processus de définition simple, par le biais d'une terminologie qui est basée sur la dénomination des groupes fonctionnels. En ce qui concerne les liquides ioniques, une nomenclature encore triviale a été adoptée dans la plupart des publications. Dans mes travaux de thèse, j'ai adopté la nomenclature suivante pour les produits cités au fil du texte : pour les anions, j'ai conservé la formule chimique : $X^- = NO_3^-$, Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$... L'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure, de formule chimique $(CF_3SO_2)_2N^-$, est noté NTf_2^- . Les cations alkylammonium sont indiqués à l'aide d'une formule chimique synthétique : $R_1R_2R_3R_4NX$. Le cation imidazolium est symbolisé par le suffixe « Im », le cation pyrrolidinium par le suffixe « pyrro » et le cation pipéridinium par le suffixe « pip ». Pour des chaînes alkyles R_1 et R_2 , on utilise la notation M pour méthyle, E pour éthyle, P pour propyle, B pour butyle, H pour hexyle et O pour octyle. Ainsi, le liquide ionique chlorure de N-butyl-N-méthylpyrrolidinium sera-t-il dénoté BMPyrroCl.

La nomenclature et les acronymes utilisés lors de ce travail sont donnés en Annexe 2 du présent document.

II.2. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Au cours de ces dernières années, il y a eu un afflux du nombre des publications de travaux de recherches axés sur les applications des liquides ioniques mais aussi sur la synthèse de nouveaux liquides ioniques. Cependant, seuls les liquides ioniques de types

imidazolium sont ceux dont les propriétés physicochimiques sont les plus abordées dans la littérature. Pourtant les données physicochimiques des liquides ioniques sont importantes dans la mesure où elles reflètent en quelque sorte leurs caractéristiques.

II.2.1. Propriétés générales

II.2.1.1. Un solvant ionique

De nombreuses publications sur les liquides ioniques les décrivent comme entièrement composés d'espèces ioniques, et ne contenant pas d'espèce moléculaire neutre [111, 112].

II.2.1.2. Un point de fusion variable en fonction des ions choisis

Les liquides ioniques sont définis comme des sels organiques dont la température de fusion est inférieure à 100°C. La température de fusion est gouvernée par la structure et les interactions entre les ions. Les sels inorganiques sont des composés dont la température de fusion avoisine en moyenne les 1000°C. Cette haute température de fusion s'explique par le fait qu'il existe d'importantes forces électrostatiques entre les ions. Contrairement aux sels inorganiques, les liquides ioniques sont des sels qui présentent des interactions additionnelles de type forces de van der Waals, liaisons hydrogènes, et les interactions π - π [113]. Ces interactions additionnelles ont une influence sur leur température de fusion. Dans des travaux parus en 2000, Larsen *et coll.* [114] ont montré grâce à des études de la structure cristalline des liquides ioniques que leur bas point de fusion est lié à l'incapacité des espèces du liquide ionique à s'ordonner dans la structure cristalline. De plus dans cette publication, les auteurs montrent que l'allongement de la chaîne alkyle des substituants du cation favorise une diminution de la température de fusion. Le bas point de fusion des liquides ioniques [115] est aussi lié à la structure asymétrique du cation. Certains auteurs mettent en exergue le fait que la taille des ions [113, 115] a un rôle sur la baisse de la température de fusion des liquides ioniques. En effet il est bien connu que les ions volumineux, de rayon ionique important, possèdent une faible densité de charge qui se caractérise par de faibles forces électrostatiques entre cation et anion. Néanmoins ce dernier argument n'est pas toujours vérifié (tableau 11).

Cation	Température de fusion (°C)	Réf
[MMIm] ⁺	22	[116]
[EMIm] ⁺	-3	[116]
[EEIm] ⁺	14	[116]
[BMIm] ⁺	-4	[116]
[EMPyro] ⁺	86	[117]
[BMPyro] ⁺	-18	[117]
[E ₄ N] ⁺	104	[118]
[B ₄ N] ⁺	90	[118]

Tableau 11: Températures de fusion de liquides ioniques possédant NTf₂⁻ comme anion

Dans le Tableau 11, pour un même anion NTf₂⁻, le cation [B₄N]⁺ plus volumineux que le cation [MMIm]⁺, possède pourtant une température de fusion plus élevée que ce dernier. D'autre part associé avec un même cation, l'anion NTf₂⁻ qui est un anion volumineux, a tendance à diminuer la température de fusion du liquide ionique (Tableau 12).

	Température de fusion (°C)				
Cations	Anions				
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	NTf ₂ ⁻
[EMIm] ⁺	87[119] 89[118]	79[118]	79[118]	15[120]	-16[120] -3[119]
[BMIm] ⁺	41[7] 65[116]	-	-72[7]	-81[121]	-4[116]

Tableau 12: Température de fusion des liquides ioniques : influence de l'anion

Il est clair qu'il n'existe pas de règles préétablies qui permettent de prédire la température de fusion d'un liquide ionique à partir de sa structure. Mais il est tout à fait possible de

moduler la température de fusion d'un liquide ionique en choisissant par exemple la structure du cation, la taille des ions, la longueur de la chaîne alkyle etc.

II.2.1.3. Une viscosité modulable

La viscosité est une caractéristique très importante à prendre en compte lorsqu'un liquide ionique est utilisé en tant qu'électrolyte par exemple. Il est bien connu que la plupart des liquides ioniques ont des viscosités qui sont en moyenne d'un ou deux ordres de grandeur supérieurs à la viscosité des solvants organiques classiques comme par exemple l'acétonitrile (0,34 cP à T=25°C) ou l'eau (0,89 cP à T=25°C) [122]. Il est rapporté dans la littérature [112, 113, 123] que certains facteurs tels que la longueur de la chaîne alkyle latérale et ses ramifications augmentent la viscosité du liquide ionique. Il est également rapporté dans plusieurs travaux [123] [124, 125], que les interactions de type Van der Waals et liaisons hydrogènes en gouvernent aussi la viscosité. Un problème majeur concernant les valeurs de viscosité rapportées dans la littérature est leur variabilité pour un même liquide ionique. Cela s'explique par le fait que leur viscosité est très sensible à leur teneur en eau [124], à leur pureté, et même au mode opératoire utilisé pour leur synthèse.

II.2.1.4. Une grande stabilité thermique

Les liquides ioniques sont décrits comme étant stables thermiquement, même s'il existe une température à laquelle ils se décomposent. La détermination de la température de décomposition est généralement réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et les valeurs rapportées dans la littérature correspondent à la volatilisation du composé. Ce mode de détermination ne reflète donc pas en réalité la limite supérieure d'utilisation de ces solvants car sa décomposition s'amorce en réalité à une température inférieure.

Huddleston *et coll.* [7] ont montré que la température de décomposition des liquides ioniques est étroitement liée à la structure des espèces ioniques comme c'est le cas pour leur température de fusion. Certains liquides ioniques ont des températures de décomposition supérieures à 400°C [118, 126]. N'Go *et coll.* [118] montrent que les anions possédant les plus faibles interactions intermoléculaires confèrent aux liquides ioniques correspondants les températures de décomposition les plus élevées selon l'ordre suivant :



Dans cette même étude ils montrent que les ramifications des substituants alkyle sur les cations des liquides ioniques constituent un facteur prépondérant à la diminution de la température de décomposition.

II.2.1.5. Une grande stabilité chimique

Les liquides ioniques de type chloroaluminates sont instables dans les conditions ambiantes à cause de leur caractère très hygroscopique et de leur forte réactivité avec l'air et plus spécialement avec l'eau [97] ; ils sont ainsi difficiles à stocker. Les liquides ioniques de deuxième génération aussi appelés liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau », sont quant à eux beaucoup plus faciles à utiliser et à stocker. Néanmoins, certains de ces liquides ioniques de deuxième génération, notamment ceux associés à des anions de types PF_6^- et BF_4^- , s'hydrolysent partiellement pour former de l'acide fluorhydrique (HF), composé très corrosif et toxique [127, 128]. Swatloski *et coll.* [128], ont aussi souligné que la présence d'acide fort peut dégrader les liquides ioniques ayant l'hexafluorophosphate (PF_6^-) comme anion.

Il est rapporté dans la littérature que les liquides ioniques de type imidazolium qui portent un proton en position β (entre les deux azotes) se déprotonent en milieu basique pour donner un carbène instable [129].

II.2.1.6. Une polarité modulable

La polarité est souvent perçue comme l'interaction existant entre un solvant et les espèces qui y sont dissoutes. La polarité d'un liquide ionique est un paramètre caractéristique dont découle sa capacité à solvater d'autres espèces. Une étude réalisée sur le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, a montré que la polarité de ce liquide ionique se situe entre celle de l'eau et celle de l'acétonitrile [130].

La polarité d'un solvant est le plus souvent mesurée grâce à la constante diélectrique dont l'accès direct est difficile. C'est pour cette raison que diverses échelles relatives de polarité sont proposées. L'une des propriétés utilisées pour estimer la polarité des liquides ioniques est le solvatochromisme. Le solvatochromisme est le déplacement ou « shift » de la longueur d'onde d'absorption d'une sonde organique en fonction de la polarité du solvant qui la contient [131]. Cette méthode est basée sur les interactions entre le solvant et la sonde. Il existe de nombreuses sondes mais la plus utilisée est la bétaine (2,4,6-

triphénylpyridinium-N-4-(2,6-diphénylphén oxyde). Pour effectuer cette mesure, Reichardt se base sur l'interaction du solvant et de la sonde à l'état fondamental. Il utilise des valeurs empiriques $E_T(30)$ et E_N^T , qui sont respectivement l'énergie de transition molaire et la polarité de Reichardt normalisée, pour définir la polarité des liquides ioniques [132]. Pour mesurer la polarité de Reichardt normalisée, l'eau et le tétraméthylsilane sont utilisés comme solvants de référence le plus polaire et le moins polaire respectivement. Les valeurs des énergies de transition molaire $E_T(30)$ et des polarités normalisées E_N^T sont calculées à partir des équations ci-dessous, avec E_N^T est comprise entre 0 et 1.

$$E_T(30) = \frac{28591,5}{\lambda_{max}} \quad (\text{éq II. 1})$$

$$E_N^T = \frac{[E_T(\text{solvent}) - 30,7]}{32,4} \quad (\text{éq II. 2})$$

Le Tableau 13 ci-dessous regroupe des valeurs de $E_T(30)$ et E_N^T publiées dans la littérature pour des liquides ioniques à cation imidazolium :

Liquides ioniques		$E_T(30)$	E_N^T	Ref.
Cation	Anion			
[EMIm] ⁺	[BF ₄] ⁻	53,7	0,71	[133]
	[NTf ₂] ⁻	52,9	0,69	[134]
[PMIm] ⁺	[BF ₄] ⁻	53,1	0,69	[133]
	[NTf ₂] ⁻	52,0	0,65	[135]
[BMIm] ⁺	[BF ₄] ⁻	52,5	0,67	[136]
	[PF ₆] ⁻	52,3	0,67	[136]
	[TfO] ⁻	51,2	0,66	[136]
	[NTf ₂] ⁻	51,5	0,64	[136]
[HMIm] ⁺	[NTf ₂] ⁻	51,9	0,65	[136]
[MOIm] ⁺	[NTf ₂] ⁻	51,1	0,63	[136]
Solvants moléculaires				
eau		63,1 63[132]	1,00	[113]
méthanol		55,5	0,77	[113]
éthanol		51,9 52[132]	0,65	[113]
acétonitrile		46[132]	0,47	[113]
dichlorométhane		40,7	0,309	[113]
diméthylsulfoxyde		45[132]	0,44	[113]

Tableau 13: Valeurs de $E_T(30)$ et E_N^T de liquides ioniques à cation imidazolium. Comparaison avec des solvants moléculaires

Les résultats dans le Tableau 13 montrent que les liquides ioniques à cations 1-méthyl-3-alkylimidazolium ont des valeurs de $E_T(30)$ comprises entre 51 et 53, proches de celles du méthanol et de l'éthanol. La longueur de la chaîne alkyle et la nature de l'anion n'ont pas d'influence sur cette valeur. La polarité des liquides ioniques de type imidazolium est donc comparable à celle du méthanol et de l'éthanol. Néanmoins, les mesures de $E_T(30)$ publiées dans la littérature ne tiennent pas compte de l'augmentation de la température qui diminue la polarité, ni de celle de la présence d'impuretés polaires et de la contenance du liquide ionique en eau qui pourraient également avoir une influence sur la valeur de polarité.

II.2.1.7. Une faible pression de vapeur saturante

Les liquides ioniques sont définis comme des composés de pression de vapeur négligeable. En effet la pression de vapeur des liquides ioniques est quasi nulle dans les conditions normales de pression et de température (10^{-11} et 10^{-10} mbar [113]). Des études ont permis de montrer que les liquides ioniques, synthétisés par la neutralisation d'un acide protique par une base organique, pouvaient être évaporés par chauffage sous certaines conditions de pressions. Yoshizawa *et coll.* [137] ont indiqué que l'équilibre acide-base existant entre ces liquides ioniques peut être déplacé ainsi vers la formation d'acide et de base volatile. En 2006, MacFarlane *et coll.* [138] ont aussi rapporté dans la littérature que les liquides ioniques obtenus par neutralisation d'un acide protique par une base organique pouvaient être distillés.

De cette faible pression de vapeur peuvent être tirés certains avantages. En effet, il est possible d'exploiter cette propriété au profit de leur purification, pour l'élimination des espèces organiques qu'ils contiennent, par simple distillation. De plus, ces composés ioniques peuvent être utilisés à la place des solvants organiques volatils existants, limitant ainsi les rejets dans l'atmosphère.

II.2.1.8. Solvant/électrolytes

Contrairement aux solvants organiques qui sont fréquemment utilisés en électrochimie et qui contiennent des sels supports ou électrolytes, les liquides ioniques sont des substances entièrement composées d'ions [112], jouant le double rôle de solvant et

d'électrolyte. Ainsi, en utilisant un liquide ionique il n'est pas nécessaire d'ajouter de sel support.

II.2.1.9. Une large fenêtre électrochimique

La fenêtre électrochimique, ou gamme de non-électroactivité du liquide ionique est la gamme de potentiel pour laquelle il n'y a ni oxydation, ni réduction du solvant ionique. Dans le cas d'un liquide ionique, il est communément admis que cette fenêtre est limitée en oxydation par la décomposition oxydative de l'anion et en réduction par la décomposition réductive du cation. La fenêtre électrochimique des liquides ioniques est gouvernée non seulement par la structure chimique de son cation et de son anion, mais aussi par différents facteurs tels que les éventuelles impuretés qu'il contient, la température de l'expérience, sa teneur en eau en fonction de l'atmosphère ambiante de la manipulation, le substrat de l'électrode de travail, etc. Il est donc difficile de comparer les fenêtres électrochimiques proposées dans la littérature, d'autant que les électrodes de références utilisées varient d'un auteur à l'autre. De plus, parmi ces électrodes, bon nombre ne sont pas stables dans ces milieux ioniques en termes de potentiel, c'est pourquoi certains auteurs utilisent un fil de platine inerte associé à une référence interne telle que le couple redox ferricinium(Fc^+)/ferrocène(Fc) pour l'étude et la comparaison des fenêtres électrochimiques des systèmes non aqueux. De plus, des études ont montré que la présence de l'eau et d'espèces halogénures [139] dans le liquide ionique en réduit la fenêtre électrochimique. En effet la teneur en eau des liquides ioniques modifie considérablement ses limites cathodiques et anodiques [140-142]. Il est donc important de donner la fenêtre électrochimique d'un liquide ionique en lui associant une teneur en eau donnée ce qui est rarement le cas dans la littérature, expliquant ainsi la dispersion des données publiées. Le Tableau 14 regroupe un certain nombre de données publiées à ce jour.

Liquide ionique	Fenêtre électrochimique en Volt	Electrode de travail	Référence	Réfs
Imidazolium				
[EMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	2,6	Pt	Ag ⁺ /Ag (DMSO)	[143]
[EMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	4,3	Pt	AgCl/Ag (fil)	[144]
[EMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	2,1	Cv	Al ³⁺ /Al	[145]
[EMIm] ⁺ [NTf ₂] ⁻	4,2	Pt	I ₃ ⁻ /I ⁻	[123]
[BMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	4,6	Pt (RDE)	Fil de Pt	[146]
[BMIm] ⁺ [NTf ₂] ⁻	4,6	Pt	Ag ⁺ /Ag (DMSO)	[143]
[EMMIm] ⁺ [NTf ₂] ⁻	4,4	Pt	I ₃ ⁻ /I ⁻	[123]
Tétraalkylammonium				
[M ₃ PN] ⁺ [NTf ₂] ⁻	5,7	Cv	Fc ⁺ /Fc	[147]
[E ₃ HN] ⁺ [NTf ₂] ⁻	5,6	Cv	Fil d'Ag	[148]
Pyrrolidinium				
[PMPyrro] ⁺ [NTf ₂] ⁻	5,3	Pt	Fil d'Ag	[149]
[MOPyrro] ⁺ [NTf ₂] ⁻	4,8	Pt	Ag/AgCl	[150]
Pipéridinium				
[MPPip] ⁺ [NTf ₂] ⁻	5,6	Cv	Fc/Fc ⁺	[144]

Tableau 14: Fenêtre électrochimique de différents liquides ioniques

La fenêtre électrochimique des liquides ioniques est totalement modulable car elle dépend des espèces (cation et anion) qui la composent. Elle varie entre 2 et 6V environ ; certains liquides ioniques, les liquides ioniques à cation tétraalkylammonium, à anion tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) présentent une fenêtre électrochimique de l'ordre de 7 V [151].

II.2.2. Propriétés spécifiques pour le traitement de déchets par extraction et par électrodéposition :

Les solvants organiques moléculaires sont les solvants le plus couramment utilisés dans les procédés de traitement par extraction liquide-liquide de métaux contenus dans une phase aqueuse. Généralement dans un tel système, un extractant est rajouté au solvant pour l'extraction du cation métallique dans la phase organique. Ces systèmes d'extraction utilisent de grands volumes de solvants organiques, qui sont, contrairement aux liquides ioniques, volatils.

La possibilité de rendre un liquide ionique hydrophobe en allongeant sa chaîne alkyle ou même en associant au cation un anion hydrophobe permet d'envisager l'utiliser dans des systèmes biphasiques tels que l'extraction liquide-liquide. Des travaux ont montré que l'efficacité d'extraction et la sélectivité de certains systèmes d'extraction utilisant les liquides ioniques étaient parfois supérieures aux systèmes utilisant des solvants organiques [152]. Les liquides ioniques, contrairement aux solvants organiques classiques, ont en effet de très bonnes capacités à solvater les espèces ioniques. En revanche, il est souvent difficile d'en désextraire les cations métalliques extraits. C'est dans cette phase de désextraction que l'électrodéposition peut s'avérer une technique de choix en couplage avec l'extraction liquide-liquide, notamment pour le traitement d'effluents liquides contenant des ions métalliques.

II.3. Applications industrielles et voies de recherche actuelles concernant les liquides ioniques

Dans l'industrie, les liquides ioniques sont considérés comme une nouvelle génération de composés potentiellement utilisables dans des procédés déjà existants, pour l'obtention de produits de meilleures qualités. Cette nouvelle génération de composés présente déjà de nombreuses applications : traitement de surface par électrodéposition de revêtements métalliques [153], la désulfuration des carburants [154], le traitement du diesel [67], le traitement des métaux précieux [155], la dissolution de la cellulose [156, 157] ou encore la synthèse organique [97], et la catalyse [97, 158]. Il existe de nombreuses autres applications industrielles [159] des liquides ioniques qui ne sont pas détaillées ici. Les principales applications à ce jour sont décrites ci-dessous.

II.3.1. Applications électrochimiques : traitement de surface

IONMET (New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process) est un réseau composé de 33 entreprises créé en 2005, et dont l'objectif vise à promouvoir les applications des liquides ioniques dans les procédés de revêtement de surfaces par les métaux. Déjà deux projets d'IONMET sont en cours d'expérimentation et

bientôt prêts à être transposés à l'échelle industrielle. L'un de ces projets concerne l'électrodéposition d'aluminium sur surface d'acier dans un liquide ionique de type imidazolium. Ce projet, actuellement en cours de développement permet l'obtention de revêtements d'aluminium adhérents, uniformes et résistants à la corrosion [153]. IONMET veut étendre l'application des liquides ioniques à d'autres procédés de revêtement de surfaces (Figure 16).

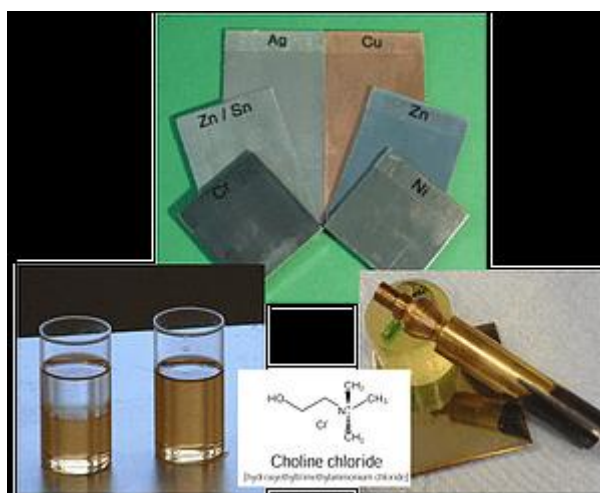


Figure 16: Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent l'électrodéposition de nombreux métaux dans les liquides ioniques y compris l'électrodéposition des métaux réactifs comme l'aluminium, le tantale, le silicium, le sélénium, le lithium etc [150, 160-162].

II.3.2. Applications en synthèse organique

Le procédé catalytique Dimersol^R [163] qui utilise le chloro-éthyl-aluminate de 1-butyl-3-méthylimidazolium pour l'oligomérisation du n-butène. Le n-butène est dimérisé en une oléfine en C₈, qui est utilisée dans une réaction d'hydroformylation puis dans une réaction de réduction pour former un alcool en C₉, matière première pour la fabrication de plastifiants. Une étape du procédé BASIL [111] de BASF pour la synthèse d'alkoxyphénylphosphines, les lucirines[®], utilisées comme matière première pour le revêtement du bois et pour la synthèse de photoinitiateurs dans l'encre d'impression, passe

par un liquide ionique. Dans ce procédé, un précurseur de liquide ionique (1-méthylimidazole) pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui est produit lors de la réaction de synthèse des alkoxyphénylphosphines. Au cours du procédé BASIL, deux phases liquides sont formées : l'une est le chlorure de 1-méthylimidazolium et l'autre est la diéthoxyphénylphosphine [76].

II.3.3. Voies de recherche actuelles des liquides ioniques

L'un des obstacles au développement industriel des liquides ioniques reste néanmoins le manque d'information les concernant ; il est donc difficile de les faire accepter comme substituts aux solvants moléculaires. La Figure 17 donne un aperçu de l'ensemble des applications dans lesquelles les liquides ioniques pourraient être utilisés dans un futur proche.

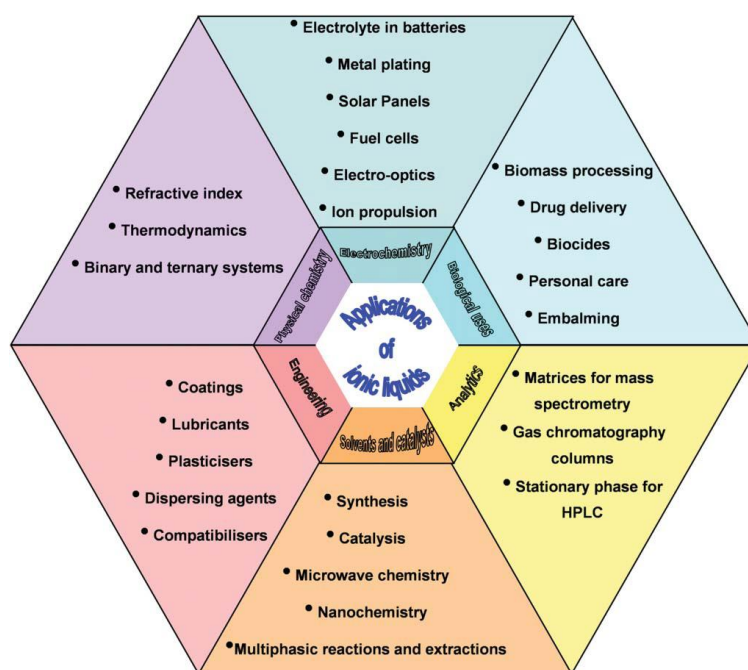


Figure 17: Applications potentielles des liquides ioniques [159]

Le champ d'application des liquides ioniques se diversifie à une allure telle qu'il est probable qu'ils concerneront dans un futur proche tous les secteurs d'activités utilisant des solvants moléculaires [113, 164, 165].

CHAPITRE III

SYNTHESE DE LIQUIDES IONIQUES POUR L'EXTRACTION ET L'ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM

Ce chapitre décrit la synthèse de liquides ioniques et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en vue de la sélection du solvant le mieux adapté à notre application.

III.1. Propriétés requises

Certaines propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que leur viscosité souvent élevée, leur caractère hygroscopique potentiel, leur point de fusion parfois supérieur à la température ambiante, etc. peuvent s'avérer contraignantes et nécessitent que des précautions soient prises lors de leur utilisation.

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont dépendantes de la nature du couple anion-cation qu'il est donc nécessaire de choisir avec minutie pour l'obtention du liquide ionique le plus adapté à l'application à laquelle il est destiné. Toutefois, un choix judicieux de l'association cation/anion peut conduire à des propriétés physico-chimiques adaptées au procédé envisagé.

Dans l'optique d'une extraction liquide/liquide de l'indium à partir d'une phase aqueuse puis de son électrodéposition in-situ dans le liquide ionique, les propriétés requises sont les suivantes :

- un point de fusion inférieur à la température ambiante afin qu'ils puissent être utilisés sans chauffage
- une bonne stabilité vis-à-vis de l'air et de l'eau
- une bonne aptitude à solvater les ions métalliques et en particulier l'indium
- une faible viscosité et une bonne conductivité ionique : la viscosité des liquides ioniques sélectionnés devra permettre une mobilité aisée des ions de l'électrolyte et des espèces électroactives
- une large fenêtre électrochimique et notamment une bonne stabilité cathodique
- un caractère très hydrophobe afin de limiter l'absorption d'eau qui impacte la stabilité électrochimique des liquides ioniques
- un caractère faiblement hygroscopique afin de limiter l'absorption d'eau au contact de l'humidité de l'air ambiant
- que les extractants y soient solubles et non électroactifs
- qu'ils soient peu chers et facile à synthétiser

Les liquides ioniques présentant ces propriétés constituent des électrolytes adaptés à au procédé envisagé : la récupération de l'indium par extraction/électrodéposition dans des conditions ambiantes (atmosphère, température).

III.2. Les liquides ioniques sélectionnés :

III.2.1. Synthèse des liquides ioniques:

III.2.1.1. Présélection du cation et de l'anion

Compte-tenu du nombre quasiment infini de combinaisons cation /anion pouvant être réalisées, nous nous sommes limités à l'étude de certaines combinaisons et nous nous sommes basés sur la littérature existante en ce qui concerne les propriétés conférées aux liquides ioniques par chaque cation, anion, ou association cation/anion.

La plus grande quantité de données disponibles concerne les liquides ioniques possédant un cation ammonium quaternaire, nous avons donc limité notre étude à cette famille de solvants. Les liquides ioniques à ammonium quaternaire aliphatique sont relativement visqueux et caractérisés par des points de fusion élevés par rapport à leurs homologues cycliques. Au sein de la famille des cations ammonium quaternaire, nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement aux cations imidazolium, pyrrolidinium et pipéridinium. Des liquides ioniques à cation pyridinium ont également été synthétisés mais malgré leur faible viscosité ils n'ont pas été retenus pour le procédé d'extraction/électrodéposition en raison de leur faible stabilité cathodique. Ces liquides ioniques ont fait néanmoins l'objet d'une étude de leurs propriétés physico-chimiques et de leur toxicité [166], mais celle-ci n'est pas présentée ici.

Nous avons choisi de travailler avec des cations dont la longueur de chaîne alkyle latérale est comprise entre 4 et 8 carbones, la littérature rapportant que cette longueur de chaîne correspond à de faibles valeurs de point de fusion en raison de l'asymétrie du cation [76, 115].

Le choix de l'anion s'est porté sur le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (NTf_2^-) en raison de la faible viscosité, du caractère hydrophobe marqué et de la grande stabilité électrochimique qu'il confère aux liquides ioniques. A cela s'ajoute une bonne stabilité chimique vis-à-vis de

l'eau, par opposition aux anions halogénures et aux anions PF_6^- et BF_4^- (voir chapitre précédent).

III.2.1.2. Synthèse des liquides ioniques à anion halogénure :

- **Les liquides ioniques à cation imidazolium**

Les liquides ioniques à cation imidazolium présentent l'avantage d'une faible viscosité [164], et par conséquent d'une bonne conductivité ionique.

De nombreux travaux ont été publiés sur la synthèse des liquides ioniques de type imidazolium [113]. Nous nous sommes inspirés de ces travaux antérieurs pour réaliser la synthèse décrite sur le schéma 3.

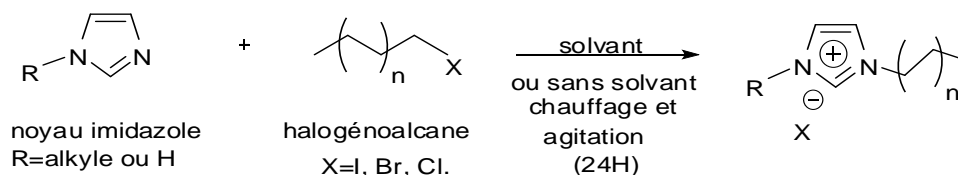


Schéma 3 : Synthèse générale des liquides ioniques à anion halogénure et à cation imidazolium.

Ces liquides ioniques ont été synthétisés en faisant réagir un alkylimidazole avec un bromoalcane soit dans l'acétonitrile soit sans solvant. Les conditions de synthèse des trois liquides ioniques à anion bromure sélectionnés sont décrites dans le Tableau 15 ci-dessous.

Entrée	Liquides ioniques	Solvants	Durée (Température)	Rendements
1	BMImBr	CH_3CN	24h (83°C)	96%
2	BMImBr	Sans solvant	24h (83°C)	96%
3	MOImBr	CH_3CN	24h (83°C)	81%

Tableau 15 : Conditions de synthèse des liquides ioniques à anion bromure et à cation imidazolium. Les entrées 1, 2 et 3 réfèrent à la partie expérimentale.

Comme on peut le voir dans le Tableau 15, les liquides ioniques à cations imidazolium sont généralement obtenus avec des rendements de synthèse supérieurs à 80%. Cela

s'explique par la très bonne réactivité des alkyimidazoles dans les réactions de substitution nucléophile. D'autre part, le BMImBr est synthétisé avec un rendement de 96% que ce soit sans solvant ou dans de l'acétonitrile.

- **Les liquides ioniques à cation pyrrolidinium ou pipéridinium**

Les liquides ioniques pyrrolidinium et pipéridinium sont des milieux de choix pour les procédés électrochimiques [147, 167]. En effet ces liquides ioniques possèdent de très bonnes stabilités cathodiques, un caractère hydrophobe marqué, des conductivités spécifiques intéressantes et des viscosités relativement faibles à température ambiante (voir les tableaux 19 et 20 § III.2.2). Des travaux ont été décrits dans la littérature sur la synthèse de ces deux types de liquides ioniques [117, 147, 167]. Nous nous sommes basés sur ces précédents travaux pour réaliser nos synthèses à partir de différents substrats représentés sur le schéma 4 ci-dessous.

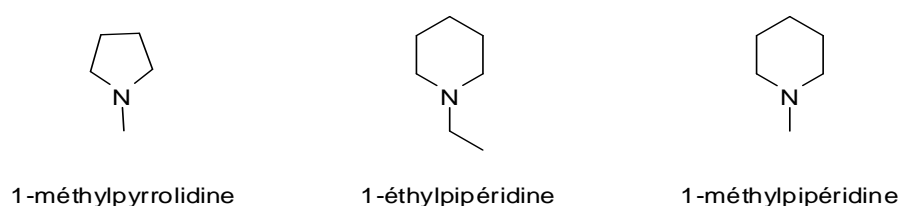


Schéma 4 : Réactifs utilisés pour la synthèse des liquides ioniques à cations pyrrolidinium et pipéridinium

Le schéma général de la synthèse est représenté ci-dessous (schéma 5).

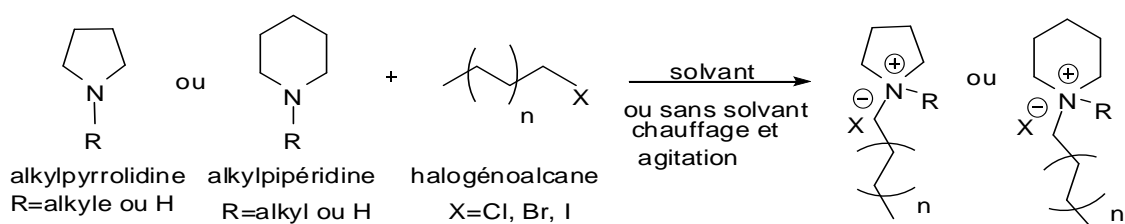


Schéma 5 : Synthèse des liquides ioniques à anion halogénure et à cation alkyrpyrrolidinium ou alkyrpyréridinium.

Ces liquides ioniques ont été synthétisés en faisant réagir une alkyrpyrrolidine ou une alkyrpyréridine avec un halogénoalcane dans l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle ou sans solvant. Les conditions de synthèse des liquides ioniques à anion halogénure sont représentées dans le Tableau 16 ci-dessous.

Entrée	Liquides ioniques	Solvants	Durée (Température)	Rendements
1	BMPyrroBr	EtOAc	24h (77°C)	94%
2	MOPyrroBr	EtOAc	24h (77°C)	94%
3	BEPipBr	Sans solvant	24h (70°C)	13%
4		CH ₃ CN	24h (83°C)	91%
5	EOPIpBr	CH ₃ CN	24h (83°C)	94%
6	MOPipBr	EtOAc	24h (77°C)	67%
7	BMPipBr	CH ₃ CN	24h (83°C)	94%
8	HMPipI	CH ₃ CN	24h (83°C)	86%

Tableau 16: Synthèse des liquides ioniques à anion halogénure et à cation alkyldipyrrolidinium alkyldipipéridinium.

Comme on peut le remarquer dans le Tableau 16, les rendements de synthèse de ces liquides ioniques à anion halogénure synthétisés dans l'acétonitrile ou dans l'acétate d'éthyle varient de 70% à 90%. L'absence de solvant lors de la synthèse du BEPipBr ne permet pas de dépasser 13% de rendement.

- **Les liquides ioniques synthétisés à partir de chloroalcane :**

Dans la littérature les bromoalcane et les iodoalcane sont communément utilisés pour la synthèse des liquides ioniques à anion halogénure. En effet lors de la réaction de Menshutkin, l'iode et le brome étant de bons groupes partants (nucléofuges) ils conduisent à des liquides ioniques à anion halogénure avec de très bons rendements. Le chlore, du fait d'une énergie de liaison carbone-chlore (C-Cl) supérieure aux énergies de liaison carbone-brome et carbone-iodure (C-Br et C-I), est un mauvais nucléofuge. Ainsi, les rendements de synthèse des liquides ioniques à anion halogénure sont faibles lorsque l'halogénure d'alkyle utilisé est un chloroalcane. Pourtant il nous est paru important de mettre au point une procédure de synthèse à partir de chloroalcane car ils sont économiquement plus intéressants que leurs homologues iodo et bromoalcane. En utilisant une méthode de chauffage conventionnelle, les rendements de synthèse des liquides ioniques à anion

chlorure sont faibles voire nuls pour certaines réactions. Le Tableau 17 ci-dessous regroupe les conditions de synthèse des liquides ioniques à anion chlorure synthétisés par la méthode de chauffage conventionnel. Dans un souci de diminuer l'impact environnemental des réactions, certaines ont été réalisées sans solvant [168].

Entrée	Liquides ioniques	Solvants	Durée (Température)	Rendements
1	BMPyrroCl	Sans solvant	24h (75°C)	10%
2	BEPipCl	EtOAc	24h (77°C)	5%
3	MOPyrroCl	Sans solvant	72h (80°C)	12%
4	EOPipCl	CH ₃ CN	48h (80°C)	-
5	EOPipCl	Sans solvant	72h (100°C)	-

Tableau 17: Liquides ioniques à anion chlorure synthétisés par la méthode conventionnelle

Comme on peut le voir dans le tableau 17, les rendements des réactions effectuées en utilisant une activation thermique ne dépassant pas les 12% nous avons utilisé les micro-ondes. Les micro-ondes représentent un mode d'activation non conventionnel qui est efficace pour de nombreuses réactions de synthèses organiques [169]. L'utilisation des micro-ondes permet de réduire considérablement la durée des réactions [170] et les rendements de synthèse [105]. Dans la littérature, un bon nombre publications décrivent des travaux utilisant soit les micro-ondes ou même le couplage ultrasons/micro-ondes pour la synthèse des liquides ioniques. Certains travaux de la littérature décrivent l'utilisation des micro-ondes pour la synthèse « one pot » de liquides ioniques de deuxième génération obtenus par métathèse [105]. L'inconvénient majeur de cette voie de synthèse réside en la présence ponctuelle d'impuretés telles que les halogénures dans le liquide ionique de deuxième génération final. Le schéma 6 décrit les conditions que nous avons utilisées pour la synthèse de MOPyrroCl.

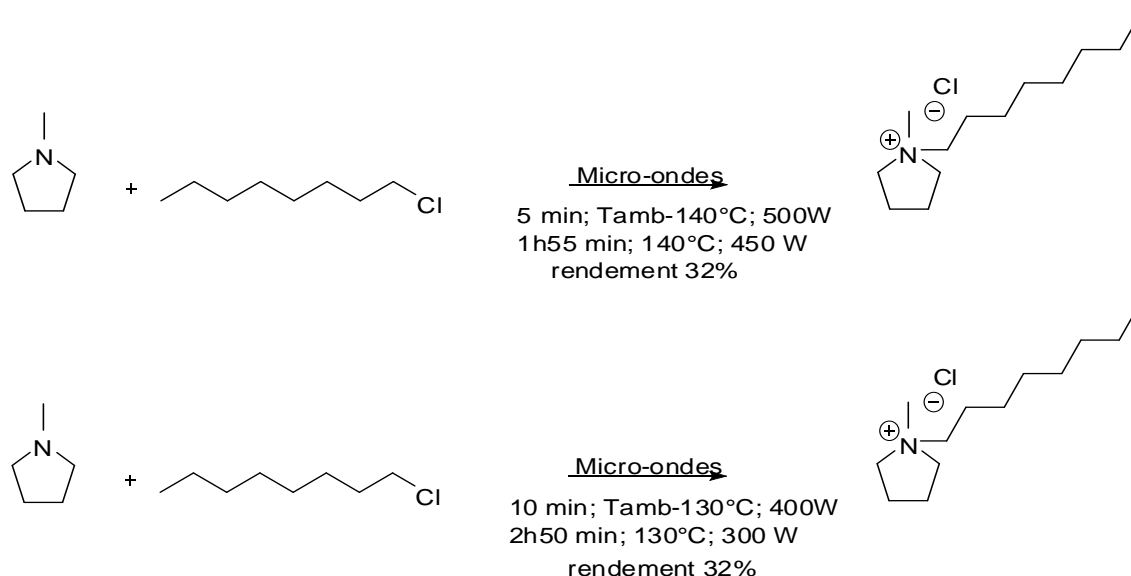


Schéma 6 : Synthèse du MOPyrroCl sous micro-ondes

Lorsque la réaction est effectuée sans solvant et sous irradiations micro-ondes, le rendement atteint un maximum de 32% quelles que soient les conditions opératoires testées. On observe donc une augmentation du rendement sous irradiation micro-ondes, toutefois insuffisante dans les conditions testées pour que la synthèse du MOPyrroCl à partir du bromooctane soit économiquement viable. Les conditions de synthèse peuvent être améliorées, mais pour des raisons de temps, nous n'avons pas prolongé cette étude.

Les réactions de synthèse du BEPipCl à l'aide des irradiations micro-ondes ont été réalisées suivant le schéma 7 ci-dessous :

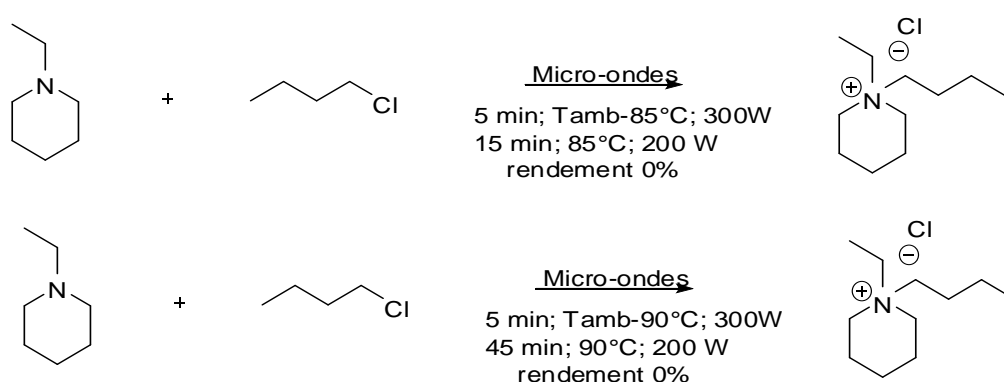


Schéma 7 : Synthèses du BEPipCl sous micro-ondes

Dans le cas de la synthèse du BEPipCl, aucune amélioration n'a été obtenue sous irradiation micro-ondes dans les conditions opératoires testées. Compte-tenu de la faible

température d'ébullition du chlorobutane ($T_{\text{éb}}=77-78^{\circ}\text{C}$), les manipulations à des températures plus élevées n'ont pas été envisagées.

Devant les rendements relativement faibles obtenus avec les chloroalcanes, la synthèse des liquides ioniques à anion halogénure a été réalisée par la suite avec des bromoalcanes.

III.2.1.3. Synthèse des liquides ioniques de deuxième génération par métathèse :

Les liquides ioniques à anion halogénure synthétisés ont été utilisés pour la synthèse des liquides ioniques de deuxième génération par métathèse. Ces liquides ioniques ont été obtenus par réaction de métathèse entre le liquide ionique à anion bromure et le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de lithium (LiNTf_2) ou de potassium (KNTf_2). La métathèse a été réalisée en milieu aqueux, à température ambiante et en 24 heures. Le Tableau 18 regroupe les rendements de métathèse des liquides ioniques de deuxième génération qui ont été synthétisés.

Entrée	Liquides ioniques	Rendements de la métathèse
1	BMImNTf_2	80%
2	MOMNTf_2	98%
3	BMPyrroNTf_2	78%
4	MOPyrroNTf_2	82%
5	BMPIPNTf_2	79%
6	BEPiPNTf_2	80%
7	EOPiPNTf_2	80%
8	MOPiPNTf_2	80%
9	HMPiPNTf_2	72%

Tableau 18: Rendements de synthèse des liquides ioniques de deuxième génération

Comme on peut le voir dans le Tableau 18, les liquides ioniques de deuxième génération synthétisés ont été obtenus avec des rendements de synthèse qui sont tous supérieurs à 70%. Ces réactions de métathèse ont été réalisées dans des conditions de température douces (25°C) et dans l'eau. Pour s'assurer de l'état d'équilibre, les réactions de métathèse ont été réalisées pendant 24 heures.

III.2.2. *Propriétés et choix des liquides ioniques synthétisés*

III.2.2.1. Densité et viscosité des liquides ioniques synthétisés :

Des mesures de viscosité et de densité ont été effectuées sur les liquides ioniques synthétisés et les résultats obtenus sont listés dans le tableau 19 ci-dessous. Après chaque mesure de viscosité, la teneur en eau du liquide ionique a été mesurée car la présence d'eau est un facteur qui influence fortement cette propriété. Le tableau 19 liste les résultats obtenus pour différents liquides ioniques et les comparent aux valeurs publiées dans la littérature (*en italique*). Les viscosités de certains solvants moléculaires classiquement utilisés en chimie organique sont également données à titre de comparaison.

Le Tableau 19 montre que les liquides ioniques synthétisés présentent des viscosités qui sont d'un à deux ordres de grandeur supérieures aux viscosités des solvants classiques. D'autre part, ces résultats confirment que la viscosité des liquides ioniques au sein d'une même famille augmente en fonction de la longueur de la chaîne alkyle des substituants, la viscosité cinématique de 58,7 mPa.s à 20°C pour le BMImNTf₂ contre 159,11 mPa.s à 20°C pour le MOImNTf₂. De plus, pour une longueur de chaîne latérale identique, la viscosité des liquides ioniques est croissante suivant l'ordre imidazolium < pyrrolidinium < pipéridinium avec, par exemple, 58,7 mPa.s pour le BMImNTf₂, 97,8 mPa.s pour le BMPyrroNTf₂ et 248,7 mPa.s pour le BMPipNTf₂.

D'une manière générale, les valeurs de densité obtenues sont en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature. Les valeurs de viscosité sont en revanche supérieures. Ceci pourrait s'expliquer par des teneurs en eau ou en impuretés différentes, dont la présence influence fortement la viscosité des liquides ioniques.

Liquides ioniques	Densité (g/cm ³) [Réf]	Viscosité dynamique mPa.s T = 20°C [Réf]	Viscosité cinématique mm ² .s ⁻¹ T = 20°C [Réf]	Teneur en eau (ppm)
Imidazolium				
BMIImNTf ₂	1,4391 1,429 [76]	58,7 52 [171]	40,8 -	2215 -
MOImNTf ₂	1,3065	159,11	121,78	483
Pyrrolidinium				
BMPyrroNTf ₂	1,3972 1,41 [76] 1,39 [172]	97,8 85 [171] 76 [172]	70,0 - -	537 - -
MOPyrroNTf ₂	1,2746 -	302,68 130* [150]	237,14 -	1165 -
Pipéridinium				
BMPipNTf ₂	1,3832 1,378 [172]	248,7 200 [173]	179,8 182 [172]	653 -
BEPipNTf ₂	1,3662	290	212,4	415
HMPipNTf ₂	1,32723	299,68	225,79	1757
MOPIpNTf ₂	1,2844	406,9	316,8	781
EOPIpNTf ₂	1,2742	423,3	332,2	721
Solvants moléculaires				
H ₂ O	0,9970*	0,89 [9]*	0,89*	
CH ₃ CN	0,7857	0,369 [9]*	0,46*	
CH ₃ OH	0,7914	0,54 [9]*	0,68*	
(CH ₃) ₂ CO	0,7845*	0,30 [9]*	0,39*	
C ₃ H ₇ NO (DMF)	0,9445*	0,794 [9]*	0,84*	
C ₂ H ₆ SO (DMSO)	1,1010*	1,98 [9]*	1,79*	

*viscosité mesurée à 25°C.

Tableau 19 : Valeurs de viscosité et de densité des liquides ioniques synthétisés

III.2.2.2. Conductivité des liquides ioniques :

Des mesures de conductivité des liquides ioniques synthétisés ont été réalisées et les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 20. Avant et après chaque mesure de conductivité, la teneur en eau du liquide ionique a été mesurée par coulométrie Karl Fischer. Dans la mesure du possible, chaque mesure a été comparée aux valeurs de conductivité rapportées dans la littérature (*en italique*).

Liquides ioniques	Conductivité en (mS.cm ⁻¹)	Température en °C	Teneur en eau (ppm) avant-après mesure de conductivité
Imidazolium			
BMImNTf ₂	3,34 <i>3,9 [174]</i>	24,7 25	55,5-312,8 -
MOImNTf ₂	1,50	25	-
Pyrrolidinium			
BMPyrroNTf ₂	2,56 <i>2,2[148]</i>	23 25	18,2-285,8 -
MOPyrroNTf ₂	<i>0,87 [150]</i>	25	-
Pipéridinium			
BMPipNTf ₂	0,925 <i>1,2 [175]</i>	25,5 25	40,5-357,5 -
BEPipNTf ₂	0,815	24,4	22,1-150
MOPIpNTf ₂	0,398	25,6	33,4-314,7
EOPIpNTf ₂	0,336	24,4	65,2-244,6

Tableau 20 : Conductivité des liquides ioniques synthétisés

La conductivité des liquides ioniques est intimement liée à leur viscosité. Les liquides ioniques les plus conducteurs correspondent logiquement aux liquides ioniques les moins

visqueux. En effet, les liquides ioniques de type imidazolium sont de bon conducteurs ioniques comparés aux liquides ioniques de types pyrrolidinium et pipéridinium. Pour un même cation, l'allongement de la chaîne alkyle provoque une diminution de la conductivité qui concorde avec l'augmentation de viscosité. Les mesures de conductivité obtenues pour certains des liquides ioniques synthétisés ne sont pas en accord avec la littérature, de même que les valeurs de viscosité présentées précédemment et ceci probablement pour les mêmes raisons. Les valeurs de viscosité plus élevées obtenues ici correspondent logiquement à des valeurs plus faibles de conductivité.

III.2.2.3. Caractère hydrophobe des liquides ioniques synthétisés :

Le caractère hydrophobe des liquides ioniques a été évalué en mesurant la solubilité de l'eau par titrage Karl Fischer coulométrique. Ces mesures ont été réalisées sur des liquides ioniques saturés en eau. Pour cela, les liquides ioniques ont été mis en contact volume à volume avec de l'eau distillée pendant 24 heures sous agitation. Le Tableau 21 ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

Liquides ioniques	Teneur en eau en ppm (nombre de mesures)
Imidazolium	
BMImNTf ₂	14916 ± 105 (3)
MOImNTf ₂	10996 ± 123 (3)
Pyrrolidinium	
BMPyrroNTf ₂	13123±238 (3)
MOPyrroNTf ₂	9952±12 (2)
Pipéridinium	
BMPipNTf ₂	10916 (1)
BEPipNTf ₂	10289±178 (3)
MOPipNTf ₂	7960±123 (3)
EOipNTf ₂	7156±148 (2)

Tableau 21: Solubilité de l'eau dans les liquides ioniques synthétisés

Cette étude montre que l'allongement de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation au sein d'une même famille renforce le caractère hydrophobe des liquides ioniques comme décrit dans la littérature [166]. On remarque également qu'à longueur de chaîne alkyle équivalente, les liquides ioniques de type pipéridinium sont plus hydrophobes que les liquides ioniques de type pyrrolidinium et imidazolium.

III.2.2.4. Fenêtre électrochimique et stabilité cathodique :

Des courbes de voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur les liquides ioniques synthétisés. Les résultats obtenus ont permis de montrer que les cations de type pipéridinium et pyrrolidinium présentent non seulement une très bonne stabilité cathodique mais aussi des fenêtres électrochimiques plus larges comparées à leurs homologues de type imidazolium. Les voltampérogrammes cycliques obtenus sont présentés ci-dessous sur la Figure 18.

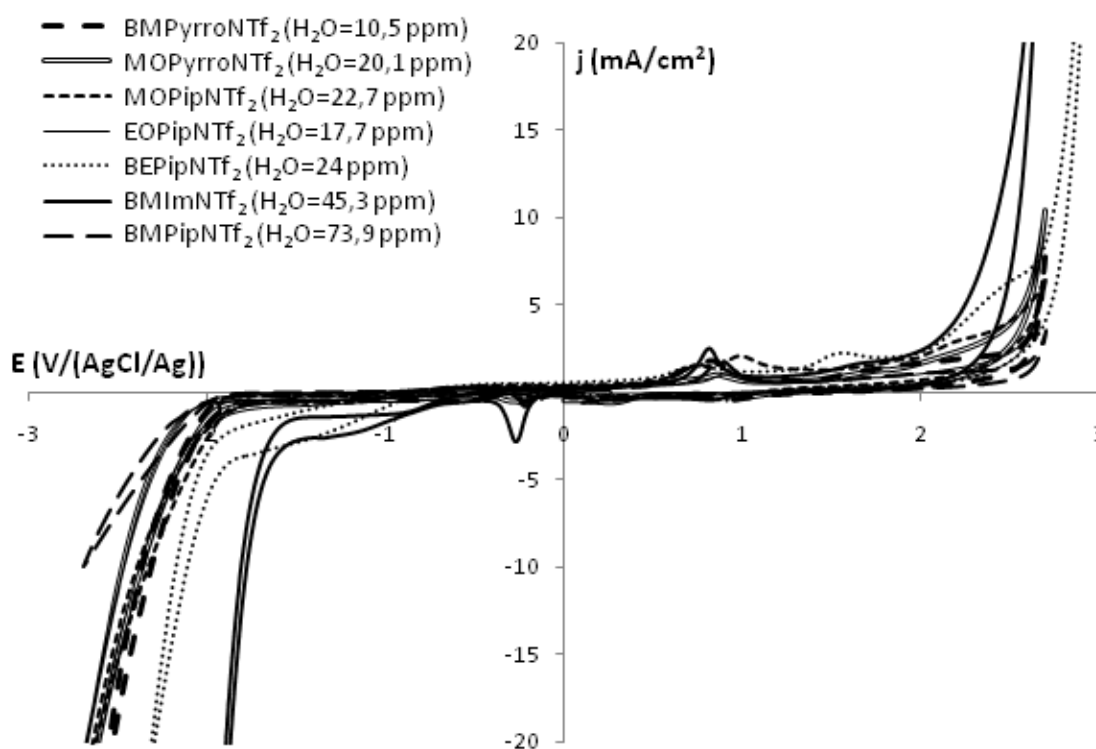


Figure 18: Fenêtres électrochimiques des liquides ioniques synthétisés
Electrode travail : Pt, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

Comme on peut le remarquer sur la Figure 18, les liquides ioniques à cation imidazolium sont moins stables cathodiquement (BMImNTf_2 -1,5 V/(AgCl/Ag)) et anodiquement que les

liquides ioniques à cations pipéridinium (BMPipNTf₂ -1,9 V/(AgCl/Ag)) et pyrrolidinium (BMPyrroNTf₂ -1,9 V/(AgCl/Ag)). Ces trois liquides ioniques ci-dessus possédant le même anion (NTf₂⁻), ont une limite anodique à +2 V/(AgCl/Ag). Les cations pyrrolidinium et pipéridinium sont dégradés cathodiquement entre -1,9 et -2,2 V/(AgCl/Ag)). L'allongement des chaînes alkyles latérales portées par le cation ne semble pas avoir d'influence majeure sur la stabilité cathodique ainsi que sur la fenêtre électrochimique des liquides ioniques.

Bien que les liquides ioniques à cation pyrrolidinium et pipéridinium soient légèrement plus visqueux que les liquides ioniques à cation imidazolium, ils sont donc plus avantageux et plus adaptés à l'électrodéposition en raison de leur plus grande stabilité électrochimique.

Les liquides ioniques à cations pipéridinium et pyrrolidinium étant caractérisés par une très bonne stabilité cathodique et une hydrophobie remarquable, nous les avons étudiés plus précisément en vue de notre application; les liquides ioniques type imidazolium ont été éliminés de notre sélection à ce stade de l'étude.

III.2.2.5. Caractère hygroscopique des liquides ioniques synthétisés :

Le caractère hygroscopique des liquides ioniques type pipéridinium et pyrrolidinium a été évalué par mesure de la teneur en eau d'échantillons laissé au contact de l'atmosphère ambiante sous agitation magnétique. Les mesures ont été réalisées pour différents temps de contact. Les résultats sont obtenus sont présentés dans le Tableau 22.

Comme on peut le remarquer dans le Tableau 22, pour un même cation, lorsque la longueur de la chaîne augmente, le caractère hygroscopique diminue. A longueur de chaîne alkyle identique, un liquide ionique à cation pyrrolidinium est plus hygroscopique qu'un liquide ionique à cation pipéridinium.

	Teneur en H ₂ O en ppm		
	t = 0 h	t = 4 h	t = 168 h
Pyrrolidinium			
BMPyrroNTf ₂	1130	2810	5514
MOPyrroNTf ₂	1170	1340[150]	-
Pipéridinium			
BMPipNTf ₂	716,1	1299,7	4548,6
BEPipNTf ₂	1180	2130	3989
MOPIpNTf ₂	451,7	666,4	3182,6
EOPIpNTf ₂	1518,8	1624,8	2912,4

Tableau 22: Teneur en eau des liquides ioniques synthétisés après exposition à l'atmosphère ambiante

III.2.2.6. Influence de l'eau sur la stabilité électrochimique des liquides ioniques :

L'influence de l'eau sur la stabilité électrochimique des liquides ioniques à cations pyrrolidinium et pipéridinium a été étudiée par voltampérométrie cyclique sur des liquides ioniques saturés en eau. En effet, il est décrit dans la littérature que l'eau, même à l'état de traces, réduit considérablement la stabilité électrochimique des liquides ioniques [140, 141]. Or, pour la récupération des métaux par extraction/électrodéposition, le liquide ionique doit être électrochimiquement stable même s'il est saturé en eau suite à l'étape d'extraction.

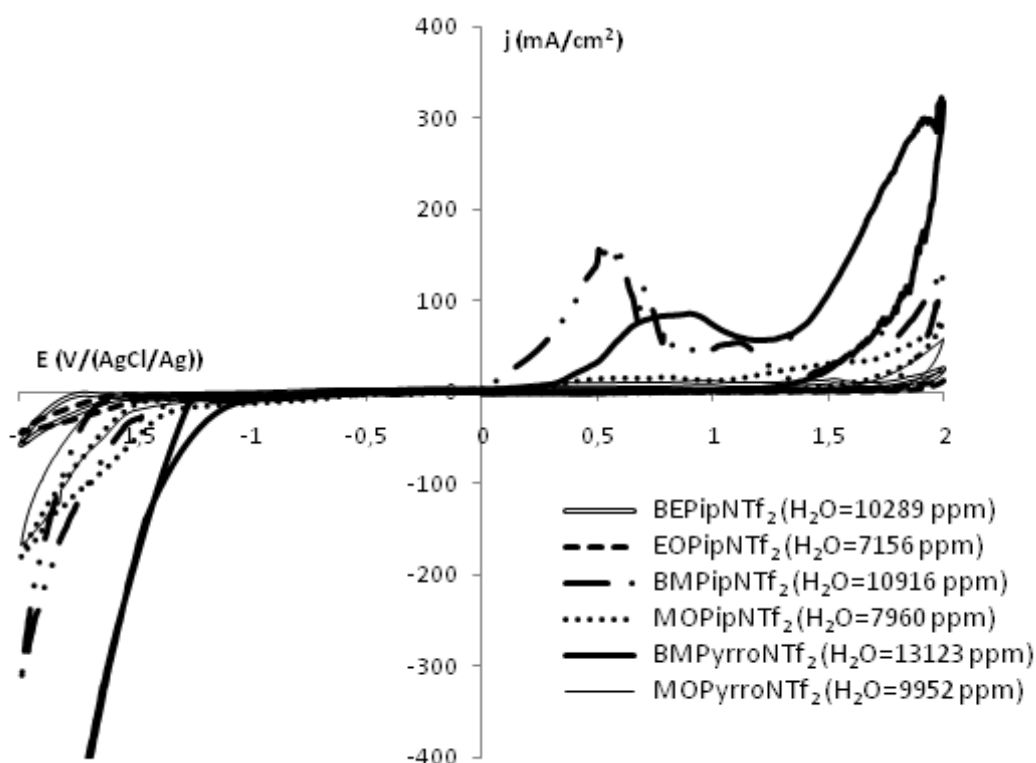


Figure 19: Stabilité électrochimique des liquides ioniques
Electrode de travail : Pt, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

La Figure 19 montre que du fait de leur caractère très hydrophobe, la stabilité cathodique des liquides ioniques à cation pipéridinium est moins affectée par leur contact avec l'eau que celle de leurs homologues à cation pyrrolidinium. Dans le tableau 23, on peut voir par exemple que le BMPyrroNTf₂ se dégrade aux alentours de -1V/(AgCl/Ag) contre -1,3V/(AgCl/Ag) pour le BMPipNTf₂. Les liquides ioniques à cation pipéridinium semblent donc mieux adaptés que leurs homologues à cation pyrrolidinium au procédé envisagé.

Liquides ioniques	Limite cathodique E (V/(AgCl/Ag))	Teneur en H ₂ O (ppm) RTIL saturé en eau
Pyrrolidinium		
BMPyrroNTf ₂	-1,07	13123
MOPyrroNTf ₂	-1,34	9952
Pipéridinium		
BMPipNTf ₂	-1,33	10916
BEPipNTf ₂	-1,65	10289
MOPIpNTf ₂	-1,08	7960
EOPIpNTf ₂	-1,55	7156

Tableau 23: Stabilité cathodique des liquides ioniques saturés en eau

Conclusion

Cette étude préliminaire des propriétés physico-chimiques de plusieurs liquides ioniques a permis de sélectionner un solvant adapté au procédé envisagé pour la récupération de l'indium et d'optimiser les conditions de synthèse correspondantes. Du fait de sa bonne stabilité cathodique même saturé en eau et de son caractère hydrophobe et peu hygroscopique le BEPipNTf₂ a été sélectionné pour la suite de notre étude comme solvant/électrolyte pour l'extraction/électrodéposition de l'indium.

Chapitre IV.
Extraction de l'indium par un liquide ionique

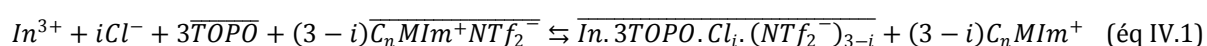
Introduction :

L'extraction liquide-liquide est une technique déjà utilisée pour la récupération de l'indium présent dans les effluents liquides issus du traitement de certains minerais de zinc, de plomb, ou d'étain. Les liquides ioniques ont récemment été étudiés Kubota *et coll.* [53] pour la récupération de l'indium par extraction liquide/liquide en vue du traitement des lixiviats de déchets. Les résultats publiés sont prometteurs bien que le problème de la désextraction de l'indium n'ait pas été abordé par les auteurs (voir Chapitre 1). Nous nous sommes donc inspirés des travaux de Kubota *et coll.* pour le choix initial de nos conditions expérimentales puis nous avons étudié l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'efficacité de l'étape d'extraction (pH, extractant, concentration en extractant, concentration en In...).

IV.1. Choix des conditions expérimentales :

Inoue *et coll.* [52] ont montré que l'acide chlorhydrique (HCl) est plus efficace que HNO₃ et H₂SO₄ pour la lixiviation de l'indium contenu dans les écrans plats. En effet ils ont montré dans leurs travaux que l'efficacité du HCl est à peu près comparable à celle de l'eau régale. Nous avons donc étudié l'extraction liquide/liquide de l'indium à partir d'une phase aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique.

Dans la littérature, des travaux décrivent l'extraction de métaux contenus dans une phase aqueuse par les liquides ioniques [66, 176]. Cependant il existe très peu de travaux décrivant l'extraction de l'indium dans les liquides ioniques. Récemment, Kubota *et coll.* [53] ont proposé l'extraction de l'indium dans des liquides ioniques de type bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure d'imidazolium à partir du TOPO. Dans cette étude, ils mettent en évidence le fait que l'extraction de l'indium dans les liquides ioniques utilisés est associée à un échange entre les ions imidazolium (C_nMIm⁺) et les ions indium (In³⁺) suivant l'équation IV.1.



Cet échange entre espèces ioniques se traduit par un transfert partiel du liquide ionique dans la phase aqueuse.

Kubota *et coll.* [53] montrent que les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus à des faibles concentrations en HCl, contrairement à ce qui est observé lorsque le solvant d'extraction est un solvant moléculaire (le dodécane) (Figure 20).

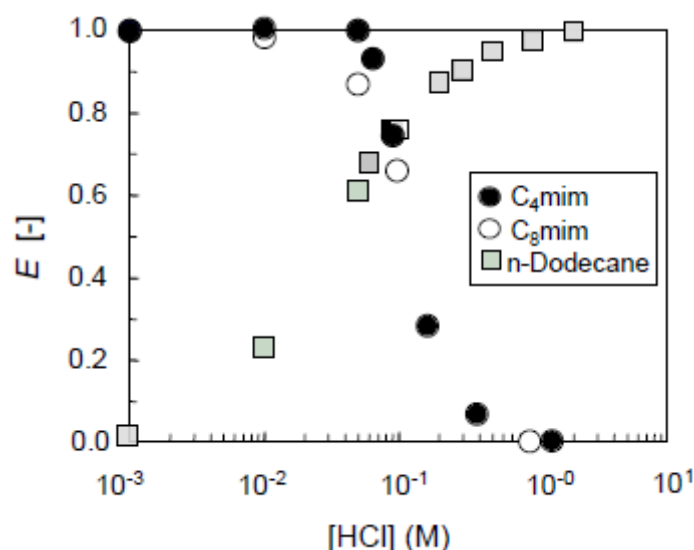
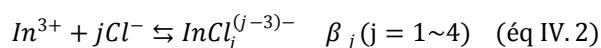


Figure 20: Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction de l'indium. [TOPO] = 10 mM, [In³⁺] = 0,1 mM. D'après [53].

Kubota *et coll.* [53] ont également montré que, contrairement au système TOPO - dodécane, le système TOPO - liquide ionique permet une extraction sélective de l'indium lorsque la phase aqueuse contient d'autres ions métalliques tels que l'étain (Sn⁴⁺), le fer (Fe³⁺) ou encore l'aluminium (Al³⁺) qui ne sont que très faiblement extraits. Dans cette étude, la concentration en ions chlorures est contrôlée par addition de chlorure d'ammonium ou de sodium.

- **Spéciation de l'indium en milieu acide chlorhydrique :**

L'indium forme des complexes avec les ions chlorures suivant l'équation ci-dessous (éq IV.2) :



Dans les différents systèmes d'extraction de l'indium cités dans la littérature, les espèces chimiques contenues dans les milieux chlorures sont : In³⁺, InCl²⁺, InCl₂⁺, InCl₃, et InCl₄⁻ [55].

Les espèces In³⁺, InCl²⁺, InCl₂⁺, et InCl₃ sont prédominantes dans les solutions aqueuses de faible et de moyenne concentration en HCl ou en ions chlorures ([Cl⁻]=0,8M) [53, 55, 59],

tandis que les espèces InCl_4^- et InCl_3 prédominent dans les solutions aqueuses de concentration élevée en HCl ou en ions Cl^- [59]. Des études réalisées par EXAFS ont permis de montrer que l'espèce InCl_4^- est prédominante dans les milieux aqueux fortement concentrés en ions Cl^- [177]. A titre d'exemple, une solution aqueuse de concentration en anions chlorures de 4 M est composée à 81% de l'espèce InCl_4^- et à 15,6% de l'espèce InCl_3 [53, 59]. D'autres espèces telles que InCl_5^{2-} [178] et InCl_6^{3-} sont également présentes dans les solutions aqueuses riches en chlorures [55].

IV.2. Extraction de l'indium dans le BEPipNTf₂ :

Nous nous sommes inspirés tout particulièrement des travaux décrits dans la littérature par Kubota *et coll.* [53], en utilisant notamment le TOPO comme extractant. Nous avons également réalisé des extractions en utilisant le TBP, extractant très souvent utilisé pour l'extraction de l'indium [56-58].

IV.2.1 Efficacité d'extraction du BEPipNTf₂

Ces manipulations ont été réalisées sans extractant pour vérifier si les ions indium contenus dans la phase aqueuse pouvaient être extraits par le liquide ionique sans l'ajout d'un extractant. Une étude en fonction du pH de la phase aqueuse a été effectuée en faisant varier le pH par modification de la concentration en acide chlorhydrique. La valeur maximale du pH a été fixée à 3 pour éviter la précipitation des ions indium sous la forme $\text{In}(\text{OH})_3$ ($\text{pKs} = 33,3$). Les résultats obtenus ont montré que l'indium n'est pas extrait par le BEPipNTf₂ dans les conditions de pH testées (partie expérimentale page 223), c'est-à-dire pour des concentrations en HCl comprises entre 10^{-3} et 3 M.

Ces résultats permettent donc d'affirmer que l'utilisation d'un extractant est nécessaire à l'extraction de l'indium contenu dans une phase aqueuse acide.

IV.2.2 Extraction avec les extractants TOPO et TBP :

Le TBP et le TOPO étant les extractants solvatants les plus utilisés pour l'extraction liquide/liquide de l'indium dans les solvants moléculaires ; nous avons sélectionné ces deux molécules pour notre étude en milieu liquide ionique.

IV.2.2.1 Influence de la concentration des extractants [TBP] et [TOPO] :

L'influence de la concentration en TOPO ou en TBP sur l'efficacité d'extraction de l'indium a été étudiée, pour une concentration constante en indium ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et pour deux concentrations en acide chlorhydrique (10^{-1} et 10^{-2} M). Les solutions aqueuses ont été mises en contact avec des solutions de BEPipNTf₂ contenant différentes concentrations de TBP ou de TOPO. L'extraction liquide-liquide a été réalisée suivant le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale (page 223). Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 21 et 22.

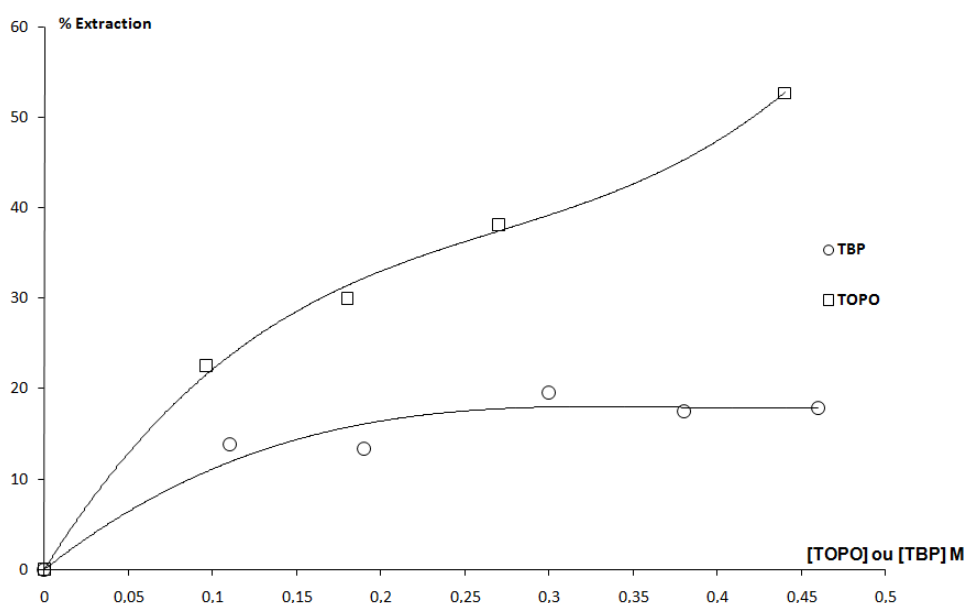


Figure 21: Rendement d'extraction de l'indium en fonction de la concentration en extractant, avec $[\text{In}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M et $[\text{HCl}] = 10^{-1}$ M.

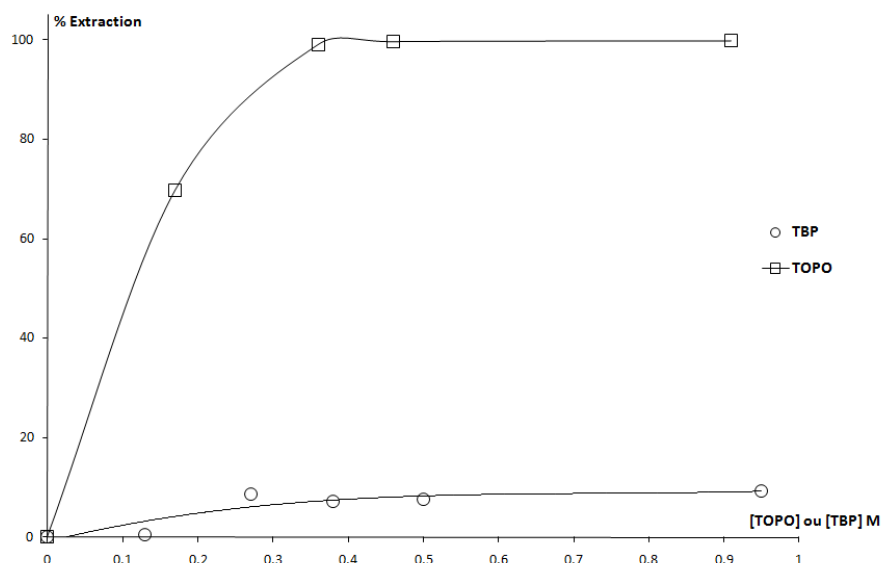


Figure 22: Rendement d'extraction de l'indium en fonction de la concentration en extractant, avec $[\text{In}^{3+}] = 5,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Comme on peut le voir sur les figures ci-dessus, le TOPO est plus efficace que le TBP pour l'extraction de l'indium, pour les deux concentrations en acide chlorhydrique testées (10^{-1} et 10^{-2} M). Le pourcentage d'extraction de l'indium par le TBP ne dépasse en effet pas les 20%, même pour une concentration en TBP de 0,46 M. En revanche, en utilisant le TOPO, le rendement d'extraction de l'indium atteint 99% pour une concentration de 0,36 M en TOPO et de 10^{-2} M en HCl.

Quel que soit l'extractant utilisé, la concentration en acide chlorhydrique joue un rôle majeur : le rendement d'extraction de l'indium diminue lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente. L'influence de ce paramètre a été étudiée par la suite et est détaillée au paragraphe ci-dessous.

IV.2.2.2 Influence de la concentration en acide chlorhydrique dans la phase aqueuse :

Cette étude a été effectuée en maintenant constantes les concentrations en indium dans la phase aqueuse et en extractant (TOPO ou TBP) dans le liquide ionique (voir partie expérimentale page 224). L'évolution du rendement d'extraction de l'indium en fonction de

la concentration en acide chlorhydrique de la phase aqueuse est représentée pour les deux extractants dans la Figure 23.

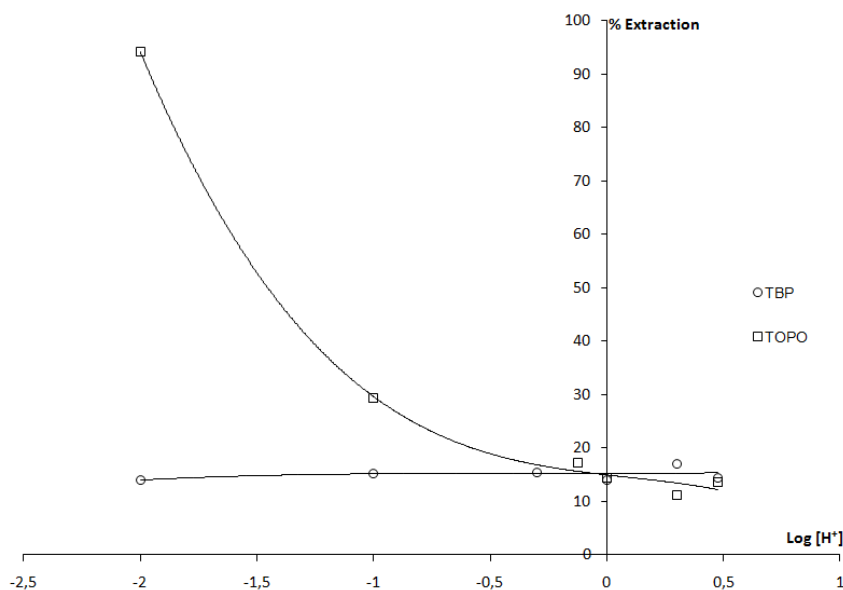


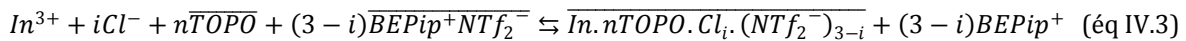
Figure 23: Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction de l'indium ; $[In^{3+}] = 10^{-3}$ M ; $[TBP] = 0,09$ M ; $[TOPO] = 0,09$ M.

Sur la figure 23, l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique entraîne une diminution importante du rendement d'extraction de l'indium par le TOPO confirmant les observations faites précédemment. Le rendement d'extraction chute de 94% pour $[HCl]=10^{-2}$ M à 29% pour $[HCl] = 10^{-1}$ M. L'influence de la concentration en acide chlorhydrique est moins marquée avec le TBP, pour lequel les rendements d'extraction restent inférieurs à 20% dans les conditions expérimentales utilisées. Ce résultat est conforme à ce qui est publié dans la littérature, à savoir que le TBP extrait efficacement l'indium uniquement pour de fortes concentrations en HCl ; l'extraction est maximale pour une concentration en HCl supérieure à 6M [58].

IV.3. Etude du mécanisme du système d'extraction de l'In(III)-TOPO dans le BEPipNTf₂ :

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction de l'indium, nous avons étudié la nature des espèces extraites lors de l'extraction de l'indium à partir du TOPO dans le BEPipNTf₂.

En se basant sur les travaux réalisés par Kubota *et coll.* [53], nous avons supposé que la réaction d'extraction de l'indium par le TOPO réalisée dans le BEPipNTf₂ s'apparente à celle réalisée dans les liquides ioniques à cation imidazolium. Nous pouvons donc en déduire que l'équation générale de la réaction d'extraction de l'ion In³⁺ par le TOPO dans le BEPipNTf₂ se présente sous la forme (éq IV.3) :



Les espèces surlignées sont contenues dans la phase organique.

La constante thermodynamique d'extraction de l'indium est décrite suivant l'équation (éq IV.4) ci-dessous :

$$K_{ext}^\circ = \frac{a_{(\overline{\text{In}.n\text{TOPO}.Cl_i.(NTf_2^-)_{3-i}})} \times a_{\text{BEPip}^+}^{3-i}}{a_{\text{In}^{3+}} \times a_{\text{Cl}^-}^i \times a_{(\overline{\text{TOPO}})}^n \times a_{(\overline{\text{BEPip}^+\text{NTf}_2^-})}^{3-i}} \quad (\text{éq IV.4})$$

Avec a , activités des différentes espèces dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Le terme $a_{(\overline{\text{BEPip}^+\text{NTf}_2^-})}^{3-i}$ peut être retiré de l'équation K_{ext}° car il représente l'activité du liquide ionique, le solvant, dont l'activité peut être considérée égale à 1.

La constante thermodynamique d'extraction (éq IV.5) peut être réécrite en introduisant les concentrations et les coefficients d'activités des différentes espèces composant le système d'extraction.

$$K_{ext}^\circ = \frac{[\overline{\text{In}.n\text{TOPO}.Cl_i.(NTf_2^-)_{3-i}}][\text{BEPip}^+]^{3-i}}{[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-]^i[\overline{\text{TOPO}}]^n} \times \frac{\gamma_{\overline{\text{In}.n\text{TOPO}.Cl_i.(NTf_2^-)_{3-i}}} \times \gamma_{\text{BEPip}^+}^{3-i}}{\gamma_{\text{In}^{3+}} \times \gamma_{\text{Cl}^-}^i \times \gamma_{\overline{\text{TOPO}}}^n} \quad (\text{éq IV.5})$$

γ étant les coefficients d'activité molaires des différentes espèces dans les phases organique et aqueuse.

Une constante d'extraction apparente (éq IV.6) ne peut permettre de définir la constante d'extraction qu'en fonction de la concentration des différentes espèces mises en jeu dans la réaction d'extraction de l'indium par le TOPO.

$$K_{ext} = \frac{[In.nTOPO.Cl_i.(NTf_2)_{3-i}] \times [BEPip^+]^{3-i}}{[In^{3+}] \times [TOPO]^n \times [Cl^-]^i} \quad (\text{éq IV. 6})$$

La constante apparente est alors reliée à la constante d'extraction par l'équation (éq IV.7) ci-dessous :

$$K_{ext}^o = K_{ext} \times \frac{\gamma_{(In.nTOPO.Cl_i.(NTf_2)_{3-i})} \times \gamma_{BEPip^+}^{3-i}}{\gamma_{In^{3+}} \times \gamma_{Cl^-}^i \times \gamma_{(TOPO)}^n} \quad (\text{éq IV. 7})$$

Lorsque les conditions du milieu sont maintenues constantes (dans le cas de notre étude la concentration en ions indium et en ions chlorure sont constantes) pour une série d'expériences d'extraction, alors le rapport des coefficients d'activité peut être considéré constant. Par conséquent la constante d'extraction apparente représente le système d'extraction de l'indium par le TOPO dans le BEPipNTf₂ pour cette série d'expériences d'extraction. En revanche lorsque les concentrations en ions indium et en ions chlorure varient, alors la valeur de la constante d'extraction apparente varie également.

Comme nous l'avons souligné dans le Chapitre I § I.3.3.1, les ions indium ne se trouvent pas à l'état libre dans un milieu aqueux complexant. Dans la littérature, les ions indium forment des chlorocomplexes en milieu chlorhydrique. La constante de formation β_i de ces différents complexes est exprimée suivant l'équation (éq IV.8) ci-dessous :

$$In^{3+} + iCl^- \rightleftharpoons InCl_i^{(3-i)}; \quad \beta_i = \frac{[InCl_i^{(3-i)}]}{[In^{3+}][Cl^-]^i} \quad (\text{éq IV. 8})$$

Si la concentration en ions chlorures est faible, à faible concentration en HCl, la concentration de l'indium en milieu aqueux sous toutes ses formes peut être décrite par l'équation (éq IV.9) ci-dessous :

$$C_{In,aq} = \sum_{i=0}^{i=3} [InCl_i]^{3-i} \quad (\text{éq IV. 9})$$

On en déduit la concentration de l'indium libre en solution éq IV.10 :

$$[In^{3+}] = \frac{C_{In,aq}}{(1 + \sum \beta_i [Cl^-]^i)} \quad (\text{éq IV. 10})$$

En combinant les équations (IV.10) et (IV.6) et en supposant que les espèces extraites dans le liquide ionique sont toutes de la forme $(In.nTOPO.Cl_i.(NTf_2)_{3-i})$, alors le coefficient de distribution de l'indium entre la phase aqueuse et le liquide ionique peut s'exprimer suivant l'équation (éq IV.11) ci-dessous :

$$D = \frac{K_{ext} [Cl^-]^i [\overline{TOPO}]^n}{\{[BEPip^+]^{3-i} (1 + \sum \beta_i [Cl^-]^i)\}} \quad (\text{éq IV. 11})$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme suivante (éq IV.12) :

$$\log D = \log K_{ext} + i \log [Cl^-] + n \log [\overline{TOPO}] - (3 - i) \log [BEPip^+] - \log(1 + \sum \beta_i [Cl^-]^i) \quad (\text{éq IV.12})$$

Cette équation dépend de la concentration en ions chlorure, de la concentration en extractant (TOPO), du coefficient de complexation et de la concentration en cation échangé entre la phase aqueuse et le liquide ionique. Si la concentration en ions chlorure est maintenue constante pour une série d'extraction, le coefficient de complexation et la concentration du cation échangé peuvent alors être considérés constants dans la mesure où les propriétés de complexation du milieu sont maintenues constantes. Le coefficient de distribution (éq IV.13) ne dépend alors que de la concentration en extractant (TOPO) dans la phase organique.

$$\log D = \log C + n \log [\overline{TOPO}] \quad (\text{éq IV. 13})$$

$$\text{Avec } \log C = \log K_{ext} + i \log [Cl^-] - (3 - i) \log [BEPip^+] - \log(1 + \sum \beta_i [Cl^-]^i) \quad (\text{éq IV. 14})$$

L'expression du logarithme du coefficient de distribution (Log D) est l'équation d'une droite dont l'ordonnée à l'origine est logC et la pente n représente le nombre de molécules d'extractant par ion indium extrait.

Compte-tenu des conditions optimales d'extraction atteintes pour une concentration de 10^{-2} M en acide chlorhydrique, des séries de manipulations ont été réalisées dans ces conditions d'acidité pour trois concentrations différentes en indium et en ions chlorures. Après avoir préparé trois solutions aqueuses 10^{-2} M en acide chlorhydrique et de concentrations différentes en sel d'indium $InCl_3.4H_2O$, trois séries d'expériences d'extraction ont été réalisées avec chacune des trois solutions aqueuses en les mettant en contact avec du liquide ionique contenant différentes concentrations de TOPO. L'opération d'extraction liquide-liquide a été réalisée suivant le mode opératoire qui a été décrit dans la partie expérimentale (Extraction de l'indium).

La Figure 24 présente l'évolution du logarithme du coefficient de distribution (Log D) en fonction du logarithme de la concentration en TOPO (Log [TOPO]) obtenue pour trois solutions aqueuses de concentrations différentes en ions indium et ions chlorure.

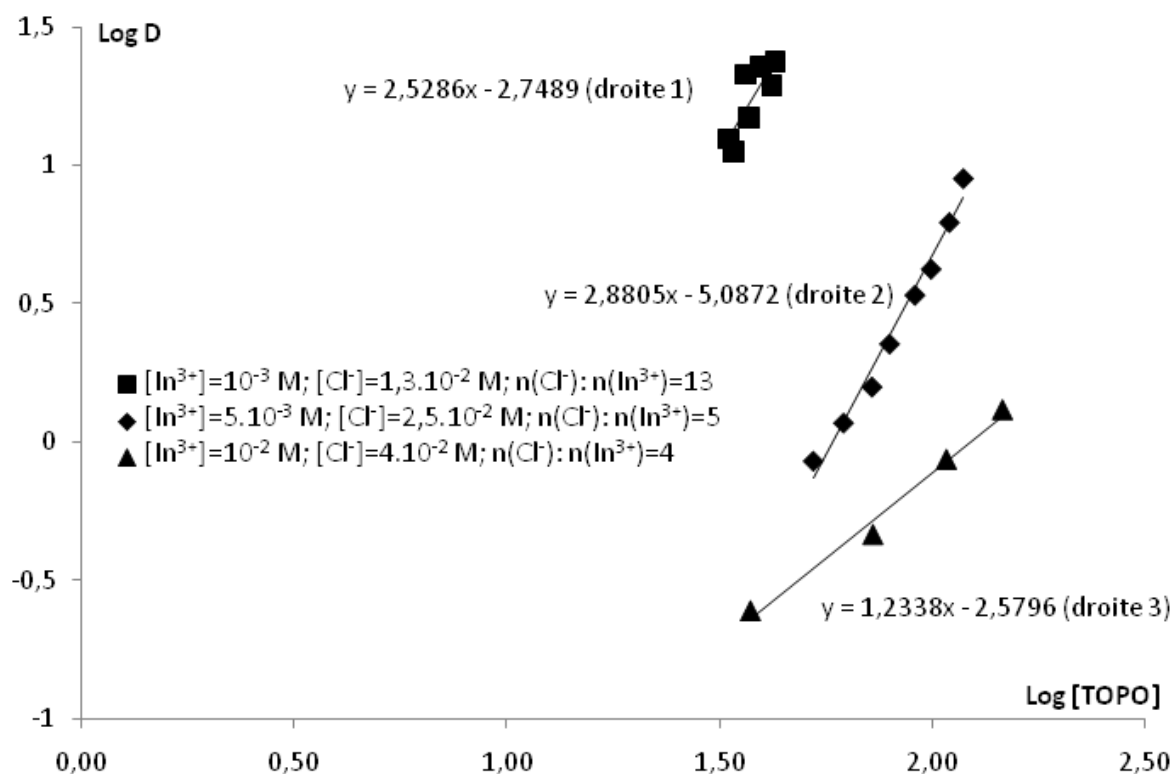


Figure 24 : Influence de la concentration en ions chlorures sur le coefficient de distribution.

$$[H^+] = 10^{-2} M.$$

Le coefficient de distribution D de l'indium diminue lorsque la concentration en ions chlorure augmente. Les ions chlorures qui ont une affinité pour les ions indium, semblent donc empêcher une extraction efficace de l'indium par le TOPO. En d'autres termes, l'ion chlorure est un meilleur ligand que le TOPO.

Par ailleurs, on remarque qu'au fur et à mesure que la concentration en ions chlorure augmente dans la phase aqueuse, n décroît de 3 à 1. Lorsque le rapport $n(Cl^-) : n(In(III))$ diminue (Figure 24 droite 3), la réaction d'extraction ne nécessite plus qu'une seule molécule de TOPO par espèce d'indium extraite. C'est donc le rapport molaire (chlorure : indium) ($n(Cl^-) : n(In(III))$) dans la phase aqueuse qui gouverne la nature de l'espèce extraite. Ainsi l'espèce extraite dans la phase organique est de la forme générale $[In. 3TOPO. Cl_i. (NTf_2)_{3-i}]$ pour un rapport molaire ($n(Cl^-) : n(In(III))$) supérieur à 5 alors qu'elle est de la forme $[In. TOPO. Cl_i. (NTf_2)_{3-i}]$ lorsque le rapport molaire

($n(\text{Cl}^-) : n(\text{In(III)})$) est inférieur à 5. Le rapport métal:extractant 1:3 est en accord avec les résultats de la littérature, toutefois Kubota *et coll.* n'observent pas d'influence de la concentration en chlorures sur la valeur de n [53].

On observe également sur la Figure 24 que pour n environ de 3 (droites 1 et 2), le $\log C$ (ordonnée à l'origine) diminue lorsque les concentrations en ions indium et en ions chlorure augmentent (-2,7409 et -5,0872). Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la concentration en ions chlorure qui défavoriserait l'extraction de l'indium par le TOPO. La concentration en ions chlorure dans la phase aqueuse a été déterminée par dosage potentiométrique (argentimétrie) afin de montrer qu'une partie des ions chlorure présents dans la phase aqueuse est transférée en même temps que les ions indium dans la phase liquide ionique. Cette expérience a été réalisée sur deux solutions et les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 24 :

$[\text{In}^{3+}]_{\text{aq}} \text{ (M)}$	$n(\text{Cl}) : n(\text{In(III)})$	$n(\text{TOPO}) : n(\text{In(III)})$	Rendement d'extraction (%)	% de chlorures transférés
$5,12 \cdot 10^{-3}$	4,95	7,51	97,1	9,11
$5,12 \cdot 10^{-3}$	4,95	9,1	99,6	3,97
$5,12 \cdot 10^{-3}$	4,95	16,7	99,6	0,12
$10 \cdot 10^{-3}$	4	7,50	95,1	16,10

Tableau 24: Dosage potentiométrique des chlorures dans les phases aqueuses après extraction de l'indium. $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Comme on peut le voir dans le tableau 24, au fur et à mesure que le rapport molaire (extractant : indium) augmente le transfert des ions chlorure dans le liquide ionique diminue. Pour un même rapport (extractant : indium), lorsque la concentration en ions $[\text{In}^{3+}]$ augmente dans la phase organique, la quantité d'ions chlorures augmente également. Ces résultats nous montrent que des ions chlorure sont extraits en même temps que l'indium par la phase organique. Cependant le dosage de la quantité d'ions chlorure transférée dans le liquide ionique ne permet pas de déterminer avec exactitude le nombre i d'ions chlorure intervenant dans l'espèce indium extraite. Kubota *et coll.*[53] ont mis en évidence le fait

qu'un seul ion chlorure intervient lors de l'extraction de l'indium dans les liquides ioniques à cation imidazolium. D'après le tableau 24 il semble que $i < 1$.

Nous avons ensuite recherché les conditions expérimentales optimales pour lesquelles les ratios molaires ($n(\text{TOPO}) : n(\text{In(III)})$) sont les plus faibles. La Figure 25 représente les rendements d'extraction de l'indium en fonction du rapport molaire $n(\text{TOPO}) : n(\text{In(III)})$.

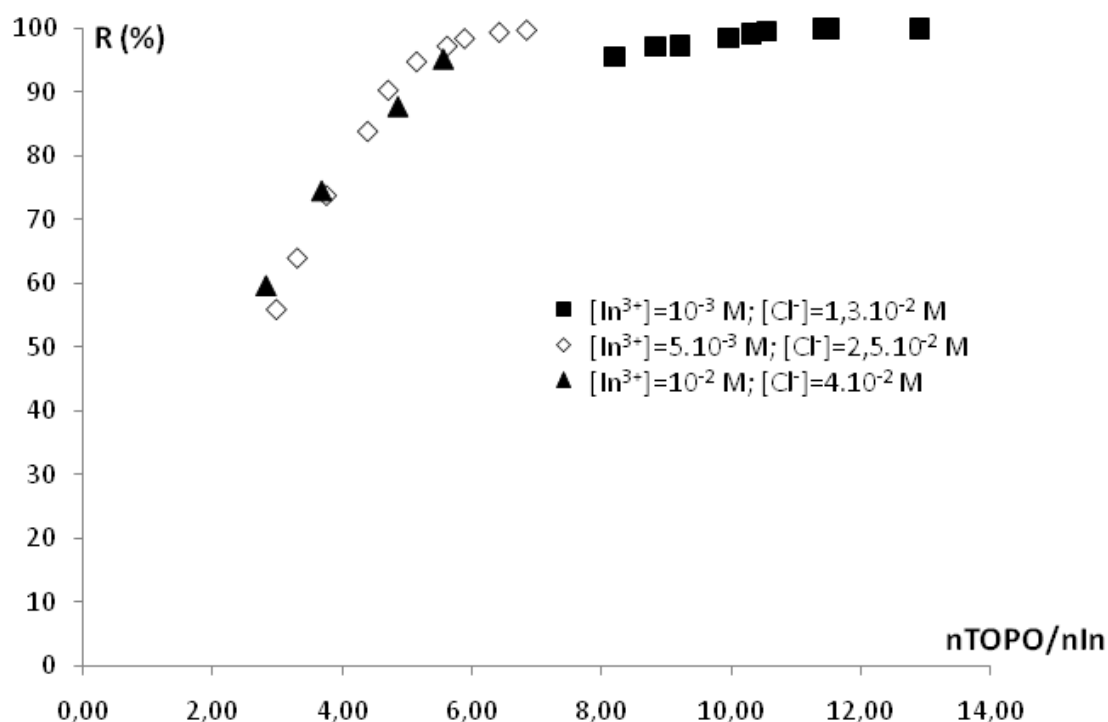


Figure 25: Rendement d'extraction de l'indium en fonction du rapport molaire ($n_{\text{TOPO}}/n_{\text{In}}$)

L'extraction de l'indium est quasi maximale (95%) pour une concentration en $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 10^{-3} M dès le rapport molaire ($n_{\text{TOPO}}:n_{\text{In(III)}}$) est supérieur à 8. Lorsque la concentration en $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ augmente ($5 \cdot 10^{-3}$ et $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), le rapport molaire ($n_{\text{TOPO}}:n_{\text{In(III)}}$) nécessaire pour atteindre une extraction quantitative de l'indium (95%) diminue (Figure 25). Le rapport molaire ($n_{\text{TOPO}}:n_{\text{In(III)}}$) nécessaire pour atteindre les meilleurs rendements d'extraction augmente donc lorsque la concentration en indium à extraire diminue.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons pu montrer que l'indium peut être efficacement extrait d'une phase aqueuse contenant du $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$ par le TOPO dans le BEPipNTf_2 . Nous

avons également mis en évidence le fait que dans le BEPipNTf₂, le TBP est peu efficace pour extraire l'indium dans une gamme de concentration en HCl allant de 10⁻³ à 3 M. Le fait que les meilleurs rendements d'extraction de l'indium par le TOPO soient obtenus à des faibles concentrations en [H⁺] (10⁻² M) présente un avantage dans la mesure où l'électrodéposition de l'indium dans le liquide ionique pourra être réalisée sans que les traces de HCl restant dans le liquide ionique soient un problème (réaction secondaire de dégagement d'hydrogène liée à la réduction du proton). En effet une étude a montré qu'il est possible de réaliser l'électrodéposition de l'indium dans un milieu aqueux dans une gamme de pH comprise entre 2 et 4,5 [179]. Comme perspective pour la suite de ces travaux, une étude approfondie du rôle des Cl⁻ doit être envisagée en vue de mieux comprendre leur impact sur la réaction d'extraction de l'indium dans le liquide ionique. Un screening d'extractant sera également à envisager afin de trouver l'extractant le mieux adapté et le plus performant, permettant notamment de diminuer le rapport $n_{\text{extractant}}/n_{\text{In(III)}}$.

CHAPITRE V.

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME In(III)/In(0) DANS LE BEPipNTf₂

Introduction

Cette partie de ma thèse se focalise sur l'étude du système électrochimique de l'indium dans le BEPipNTf₂. Dans la littérature, ce système a été plusieurs fois décrit que ce soit en milieu aqueux [179-184], dans les sels fondus à haute température [27, 92-94] ou dans les liquides ioniques [28, 30, 32, 33]. Si le système électrochimique In(III)/In(0) est simple dans les liquides ioniques constitués de l'anion Cl⁻, c'est loin d'être le cas dans les liquides ioniques constitués de l'anion NTf₂⁻ et les signaux électrochimiques obtenus n'ont à ce jour pas tous été attribués, rendant difficile l'optimisation des paramètres d'électrodéposition. Dans l'optique de la récupération de l'indium par un procédé d'électrodéposition consécutif à une extraction liquide/liquide, une étude approfondie du système électrochimique de l'indium s'avérerait donc nécessaire. Différents paramètres susceptibles d'influencer sur l'étape d'électrodéposition ont été étudiés, en particulier les espèces pouvant être présentes dans le liquide ionique suite à l'étape d'extraction : l'eau, l'oxygène, les chlorures provenant de la lixiviation des e-déchets et enfin l'extractant.

V.1. Electrolyte contenant le sel InCl₃.4H₂O :

La solubilité des sels métalliques est faible dans les liquides ioniques constitués de l'anion NTf₂⁻ en raison du caractère faiblement coordinant de l'ion NTf₂⁻ qui ne permet pas de dissocier le cation et l'anion du sel métallique. Les sels métalliques les plus solubles dans ces liquides ioniques sont ceux qui possèdent le même anion NTf₂⁻ ou un anion moins coordinant que ce dernier. Cependant, ces sels sont peu disponibles commercialement, et dans le cas contraire ils sont extrêmement chers. Le sel In(NTf₂)₃ est commercialisé mais son prix est rédhibitoire (109 € HT/g au 06/12/2011, Sigma Aldrich), ce qui peut expliquer qu'on n'y fasse pas référence dans la littérature.

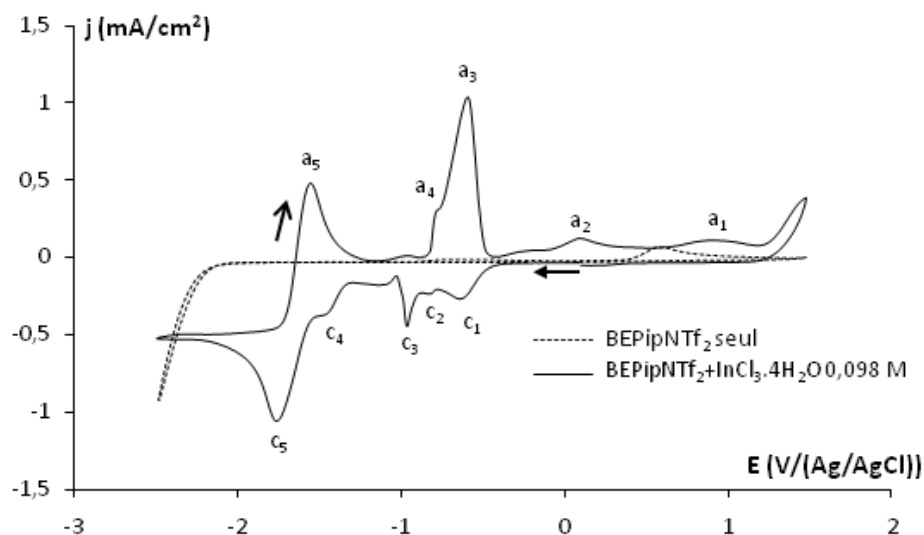
Parmi les sels économiquement abordables, seuls les halogénures métalliques sont suffisamment solubles dans cette famille de liquides ioniques pour permettre de réaliser des études électrochimiques, peut-être en raison de l'affinité particulière du cation du liquide ionique avec les anions halogénures. Les halogénures métalliques, et plus particulièrement les chlorures métalliques moins coûteux, sont donc très largement utilisés pour l'électrodéposition des métaux dans les liquides ioniques. Concernant l'électrodéposition de

l'indium dans un liquide ionique base NTf_2 , on ne trouve dans la littérature qu'une seule référence : les travaux de Zein El Abedin *et coll.* [30]. Les auteurs ont étudié le système électrochimique In(III)/In(0) dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (BMPyrroNTf_2) en utilisant comme précurseur métallique le chlorure d'indium InCl_3 .

Compte-tenu des considérations ci-dessus, nous avons choisi ce même précurseur pour l'étude du système électrochimique In(III)/In(0) . Afin de s'affranchir de l'influence de l'eau et de l'oxygène dissous, les manipulations ont été réalisées sous atmosphère sèche d'argon après séchage de la solution par barbotage d'argon sec.

V.1.1. Etude voltampérométrique préliminaire :

Le système électrochimique obtenu à partir du sel $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans le BEPipNTf_2 est quasiment similaire au système électrochimique obtenu par S. Zein El Abedin *et coll.* dans le BMPyrroNTf_2 [30]. La Figure 26 présente deux voltampérogrammes caractéristiques obtenus sur électrode de platine à partir d'une solution de BEPipNTf_2 avec et sans $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($9,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).



**Figure 26 : Voltampérométrie cyclique réalisée dans une solution de $\text{BEPipNTf}_2 + \text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,098 M
 $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, sur disque de platine $\varnothing = 0,5 \text{ cm}$. $T = 60^\circ\text{C}$.**

Dans le liquide ionique contenant InCl_3 , on observe lors du balayage cathodique aller une série de pics de réduction (c_1 , c_2 , et c_3) situés respectivement à -0,636, -0,815, et -0,954 V/(AgCl/Ag), puis deux autres pics de réduction (c_4 et c_5) dont le premier est situé à -1,461 V/(AgCl/Ag), l'autre pic étant situé à -1,750 V/(AgCl/Ag). Au balayage anodique retour, cinq pics d'oxydation (a_5 , a_4 , a_3 , a_2 , a_1) sont observés aux potentiels suivants : -1,551, -0,787, -0,589, 0,094, et 0,927 V/(AgCl/Ag).

On observe également un décalage vers les potentiels cathodiques du mur de réduction de l'électrolyte en présence du dépôt d'indium. Il semble que la cinétique de réduction du liquide ionique soit plus lente sur indium que sur platine.

Ce comportement électrochimique complexe, obtenu également par Zein El Abedin *et coll.* dans le BPyrrONTf₂, est radicalement différent de celui obtenu dans des liquides ioniques ayant pour anion Cl⁻. Les travaux publiés par Shivagan *et coll.* [31] dans le Reline (mélange chlorure de choline/urée) et par Yang *et coll.* [33] dans un mélange 1-éthyl-3-méthylimidazolium chlorure/1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (EMICl/EMIBF₄) font en effet état d'un système électrochimique unique caractérisé par un seul signal cathodique correspondant à la déposition d'indium métallique et un seul signal anodique relatif à la redissolution du métal électrodéposé (Figure 27) [30, 31, 33].

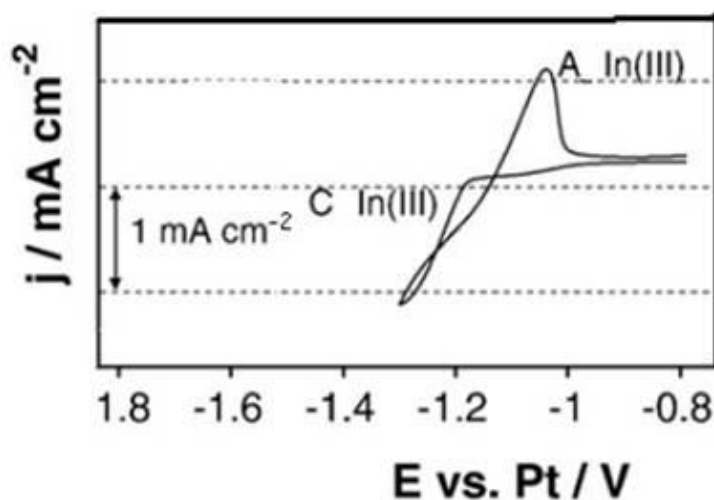


Figure 27: D'après [31], voltampérométrie cyclique réalisée dans une solution de Reline contenant InCl_3 $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, substrat molybdène, $T = 90^\circ\text{C}$.

Afin de mieux comprendre ce comportement électrochimique, visiblement lié à l'utilisation des liquides ioniques ayant un anion NTf₂⁻, une étude voltampérométrique et

potentiostatique plus approfondie a été entreprise. Des expériences de déposition potentiostatique ont été réalisées pour différentes valeurs de potentiel cathodique, suivies soit d'une redissolution anodique par voltampérométrie à balayage linéaire soit d'analyses structurales (diffraction des rayons-X : DRX) et morphologiques des dépôts obtenus (microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie : MEB/EDS).

V.1.2. Etude par déposition potentiostatique : caractérisation structurale et chimique des dépôts obtenus

Afin d'identifier les signaux cathodiques correspondant à la déposition d'indium métallique, des dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique sur des plaques de platine aux potentiels de réduction correspondant aux signaux c_1 à c_5 . L'analyse par DRX des dépôts obtenus confirme la présence d'indium métallique sur les différentes plaques de platine quel que soit le potentiel imposé (c_1 à c_5). Un exemple de diffractogramme obtenu en c_5 est représenté sur la Figure 28.

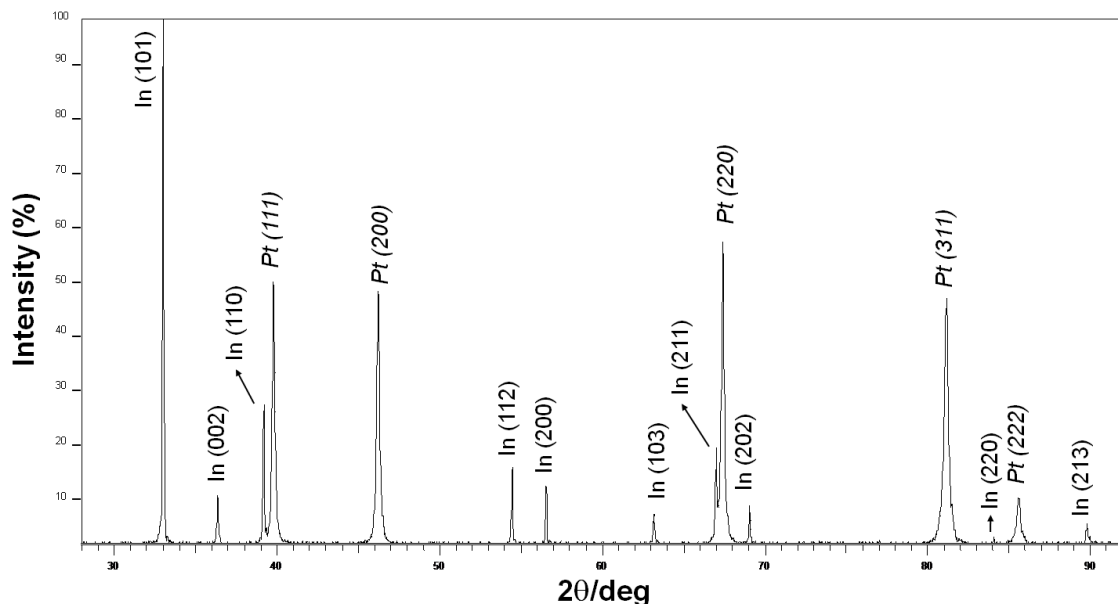


Figure 28: Diagramme de diffraction d'un dépôt d'indium obtenu sur platine. BEPipNTf₂ + InCl₃ (0,1 M), $E_{\text{dep}} = c_5$, $t_{\text{dep}} = 1\text{h}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

Les analyses réalisées par MEB/EDS ont révélé que les potentiels de dépôts correspondants aux signaux c_1 à c_4 conduisent à l'obtention d'une faible quantité d'indium sur les plaques de platine (cf § VI.1 Figure 49). Seul le potentiel correspondant au pic c_5 conduit à la déposition

d'une grande quantité d'indium (déposition en masse ou « bulk deposition »). L'exemple d'un spectre EDS obtenu en c_5 est représenté sur la Figure 29. Ces résultats corroborent ceux obtenus par S. Zein El Abedin *et coll.* [30], qui supposent que les signaux de réduction c_1 à c_4 correspondent à une succession de réactions d'électrodéposition ayant lieu à des potentiels inférieurs à l'électrodéposition en masse (under-potential deposition : UPD), et/ou à la formation d'alliages In/Pt. Toutefois, aucune étude plus approfondie n'a été réalisée par Zein El Abedin *et coll.* pour étayer cette hypothèse.

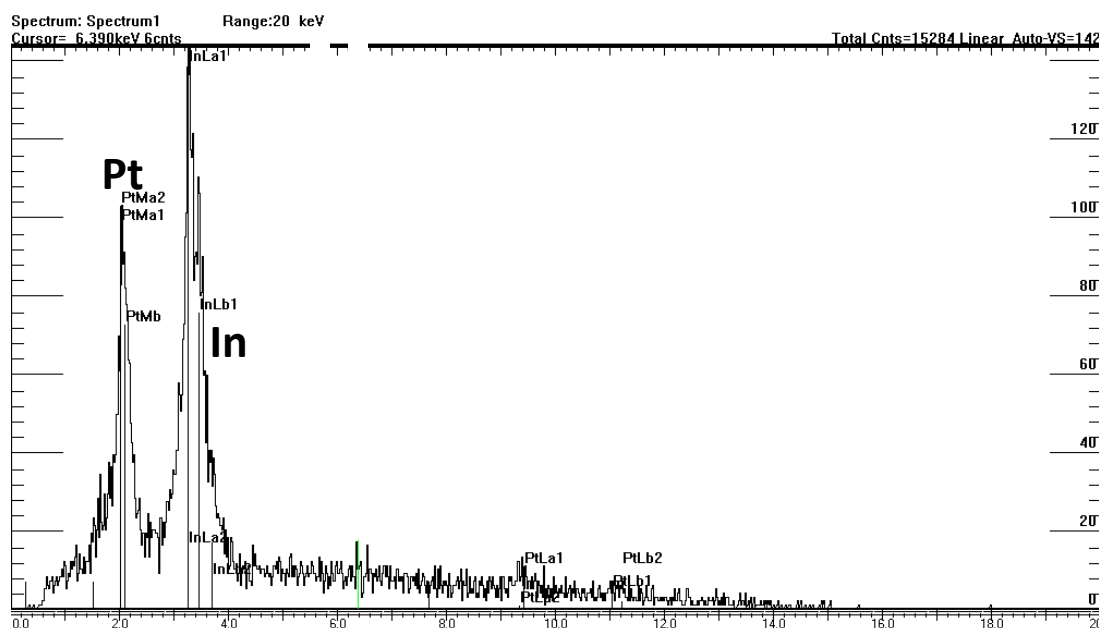


Figure 29 : Spectre EDS d'un dépôt d'indium obtenu sur du platine dans une solution de BEPipNTf₂ + InCl₃ ($9,22 \cdot 10^{-2}$ M), $E_{\text{dep}} = c_5$, $T = 60^\circ\text{C}$.

V.1.3. Etude voltampérométrique approfondie :

V.1.3.1. Influence de la nature du substrat

Dans le but de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de la formation d'alliages indium-platine évoquée par Zein El Abedin *et coll.*, nous avons comparé les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique sur deux substrats différents : platine et acier inoxydable (18% Cr – 8% Ni). Les voltampérogrammes correspondants sont superposés sur la Figure 30. Dans le cas de l'acier inoxydable, le potentiel anodique de la fenêtre électrochimique est limité par la dissolution anodique de l'électrode de travail. La gamme de potentiel étudiée a donc été limitée côté anodique à $-0,1 \text{ V}/(\text{AgCl}/\text{Ag})$.

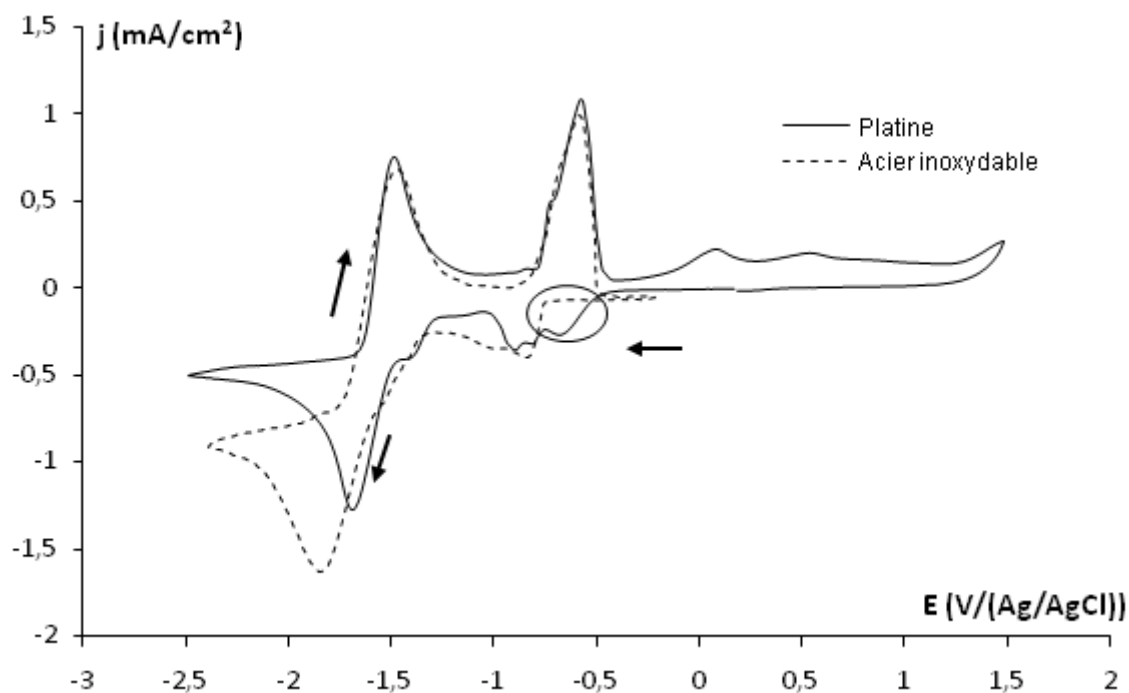


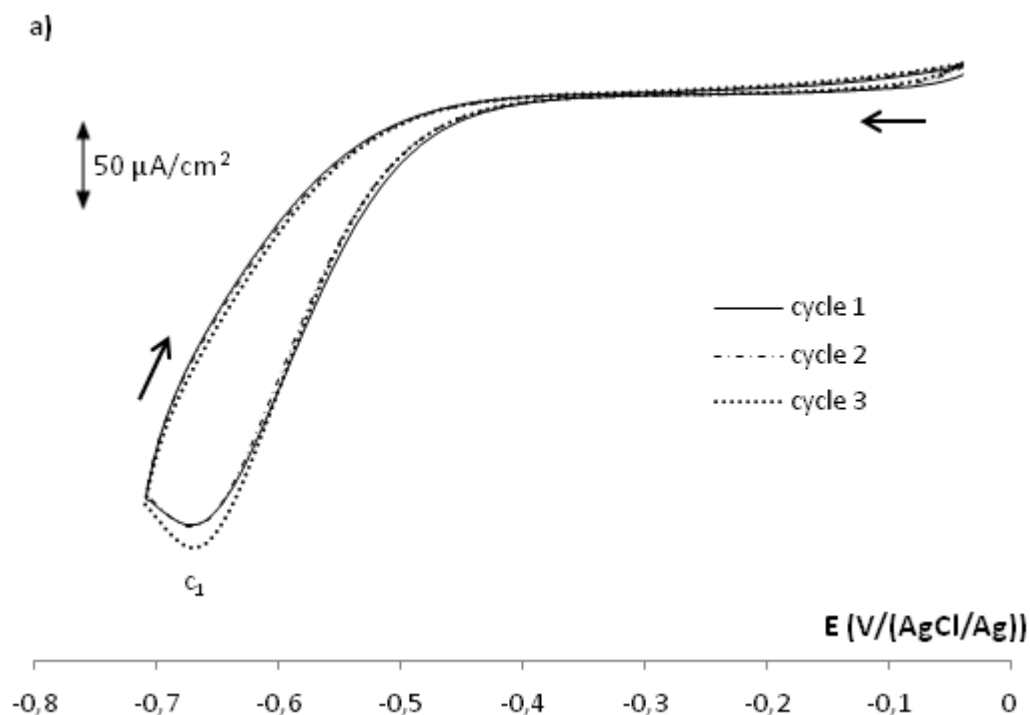
Figure 30: Voltampérogrammes obtenus dans BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O, sur platine ([In^{III}]=9,8.10⁻² M) et acier inoxydable ([In^{III}]=0,1 M), $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

Les deux voltampérogrammes présentent des caractéristiques électrochimiques similaires, si ce n'est que le pic c_1 n'est pas observé sur acier inoxydable. Ceci permet d'étayer l'hypothèse selon laquelle le pic c_1 pourrait être attribué la formation d'un alliage In-Pt.

V.1.3.2. Influence du potentiel d'inversion du sens de balayage

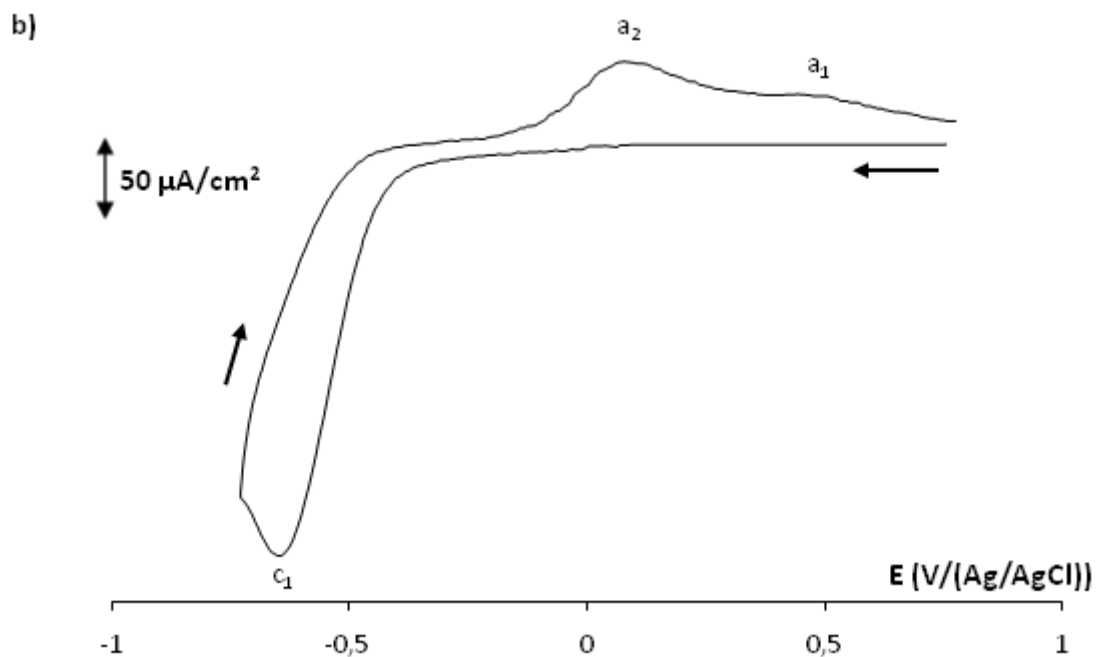
Afin d'étudier les autres signaux relatifs au système électrochimique de l'indium, des manipulations de voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur électrode de platine en faisant varier la limite cathodique de la gamme de potentiel étudiée. Les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur les Figures 31a à 31e.

Pour pouvoir faire la distinction entre la présomption d'un procédé UPD et celle de la formation d'un alliage In-Pt au pic c_1 , des voltampérogrammes cycliques successifs ont été réalisés avec une limite cathodique légèrement inférieure au potentiel du pic c_1 et sans atteindre le potentiel d'oxydation (a_2) lors du balayage retour (Figure 31a).



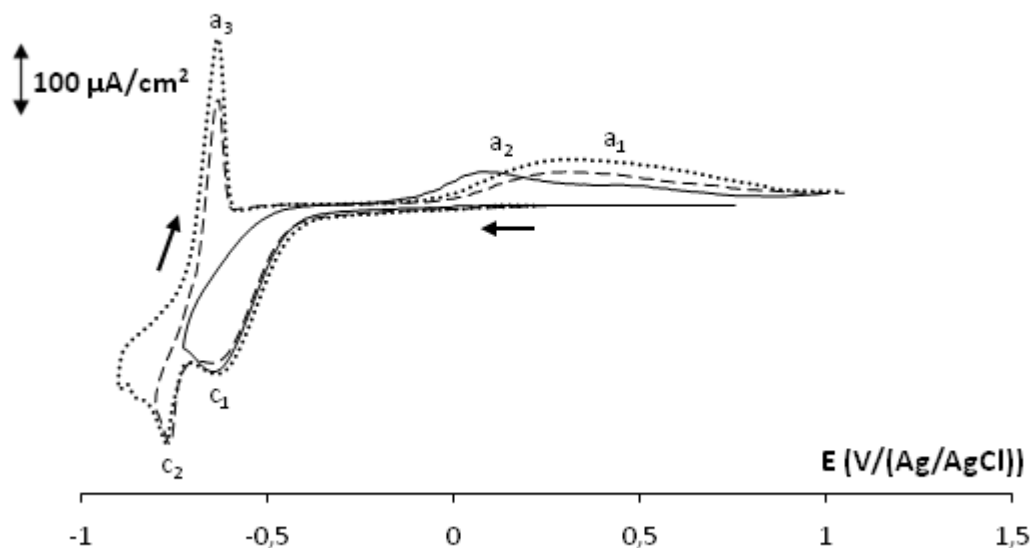
Comme on peut le voir sur la Figure 31a, les voltampérogrammes cycliques consécutifs sont pratiquement superposables. Cette expérience montre que la formation de l'alliage In-Pt est l'hypothèse la plus plausible. En effet, si l'on avait un procédé UPD lié à la réduction d'une couche adsorbée au potentiel c_1 , la surface de l'électrode serait recouverte par une monocouche d'indium après le premier cycle et aucun pic de réduction n'aurait dû être observé lors des cycles suivants.

Si on garde la même limite cathodique en étudiant cette fois le balayage anodique retour, deux pics d'oxydation a_1 et a_2 sont observés (Figure 31b). En se référant aux résultats obtenus précédemment, ces deux signaux anodiques semblent correspondre à la redissolution de l'alliage indium-platine formé au balayage aller.



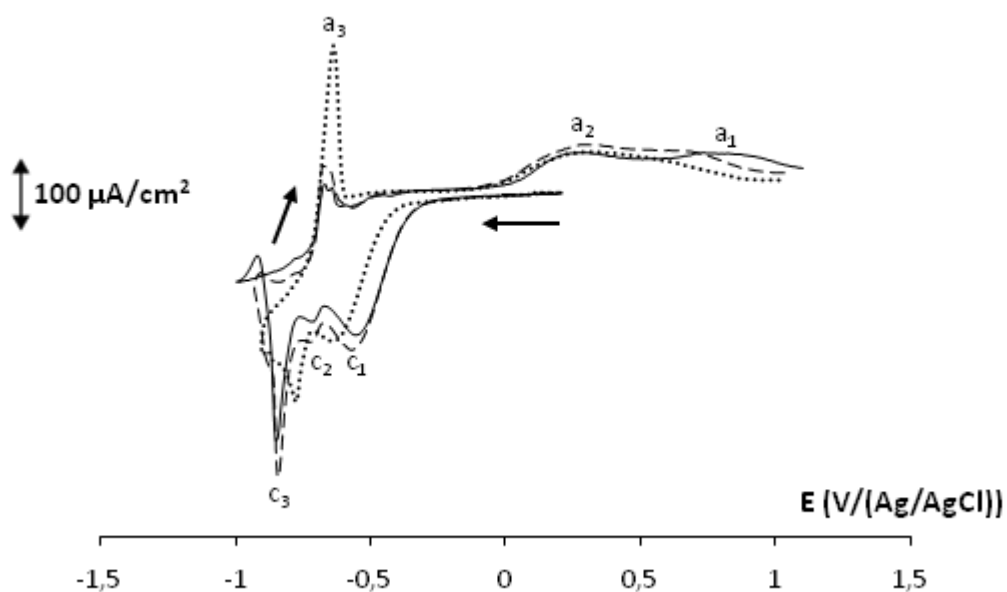
Lorsque la limite cathodique est comprise entre le pic c_2 et le pic c_3 , un nouveau pic d'oxydation a_3 apparaît lors du balayage retour, ayant une forme caractéristique de la redissolution anodique d'un film métallique (Figure 31c). L'intensité de ce pic d'oxydation a_3 augmente lorsque le potentiel d'inversion devient plus cathodique. Le pic c_2 peut ainsi être attribué à un dépôt d'indium métallique et le pic a_3 à la redissolution du film métallique déposé au balayage aller. Le pic de redissolution a_3 est observé à des potentiels moins anodiques que le pic a_1 , ce qui concorde avec l'hypothèse de formation d'alliages In-Pt en c_1 . Un potentiel plus anodique est en effet nécessaire pour redissoudre les atomes d'indium alliés à la matrice de platine.

c)

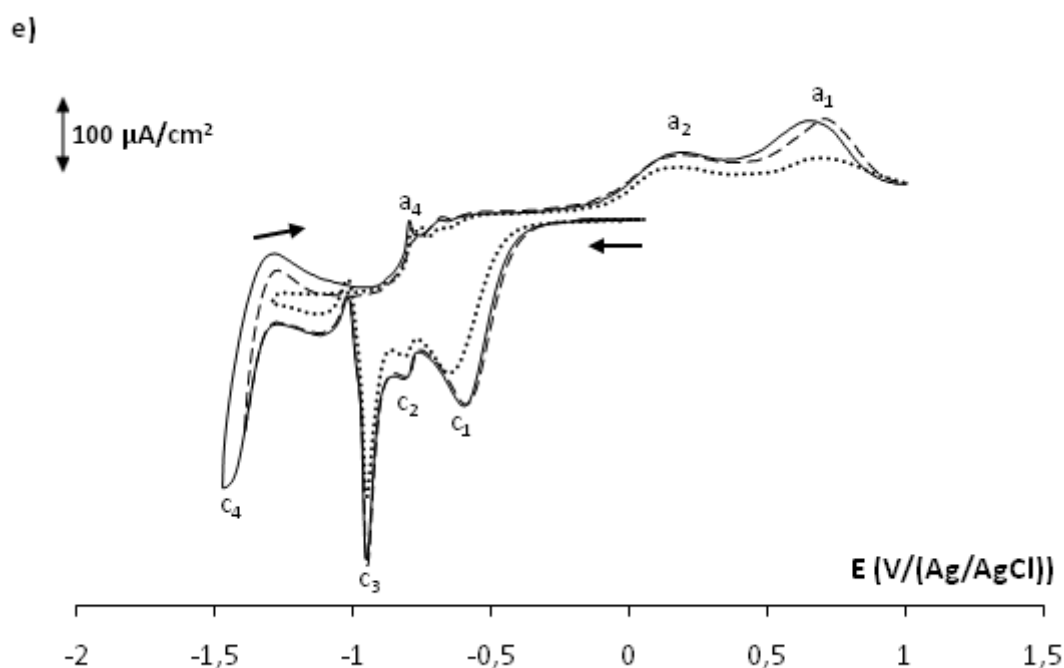


En diminuant progressivement la limite cathodique entre c_3 et c_4 , on remarque au balayage retour une diminution inattendue du pic anodique a_3 (Figure 31d) et une augmentation simultanée du pic a_1 . Il semblerait donc que le signal c_3 corresponde à une réaction électrochimique qui consomme l'indium métallique déposé en c_2 : réarrangement de surface, formation d'autres composés $\text{In}/\text{Pt}...$, aucune de ces hypothèses ne pouvant être confirmée à ce jour.

d)



Lorsque le potentiel d'inversion atteint celui du signal c_4 , un signal a_4 faiblement intense apparaît lors du balayage retour (Figure 31e).



Lorsque l'inversion du sens de balayage se fait au potentiel du pic c_5 ou à des valeurs de potentiel plus cathodiques, on observe une augmentation des signaux anodiques a_5 , a_4 et a_3 . Le pic c_5 est donc associé à ces trois pics anodiques (Figure 31f) et l'hypothèse suivant laquelle le pic c_5 est le potentiel de dépôt de l'indium métallique en masse (« bulk deposition ») est confirmée. De même, le pic anodique a_3 est associé à la redissolution en masse de l'indium métallique (Figure 31e), car son intensité augmente au fur et à mesure que le potentiel d'inversion devient plus cathodique. Inversement, on observe que les signaux anodiques a_4 et a_5 atteignent une intensité de courant maximale lorsque le potentiel d'inversion diminue.

f)

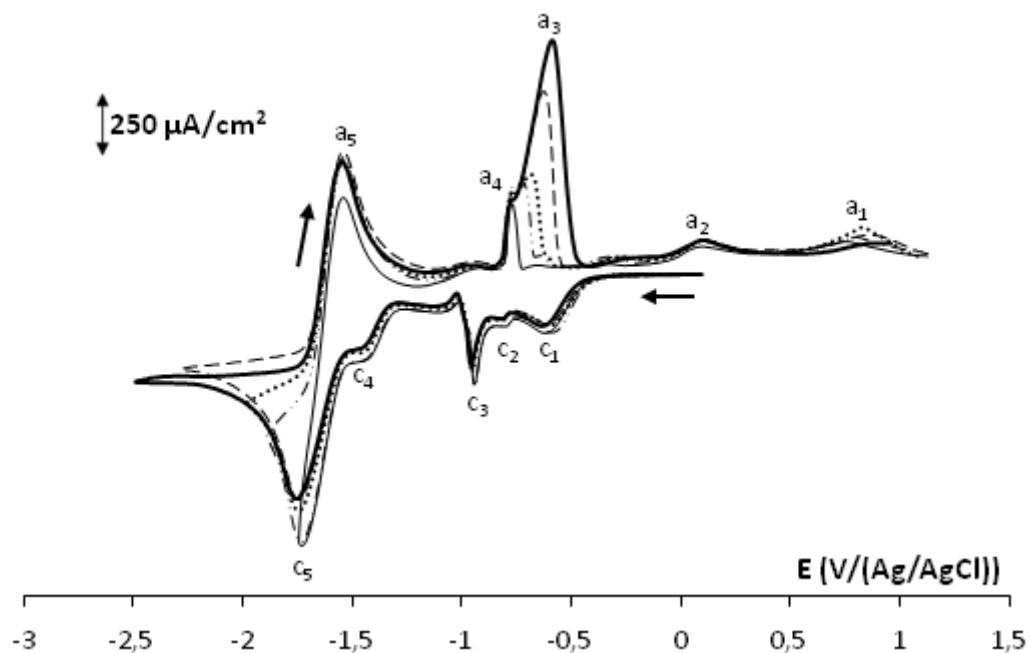


Figure 31a à 31f : Influence du potentiel d'inversion sur le balayage anodique retour.
 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($9,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) dans le BEPipNTf_2 , $\text{Pt } \varnothing = 0,5 \text{ cm}$, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

V.1.4. Etude par redissolution anodique

Afin d'étudier de manière plus approfondie les signaux correspondant à la déposition/redissolution de l'indium métallique, des études de redissolution anodique ont été réalisées. Les valeurs de potentiel correspondant aux pics c_2 , c_3 et c_5 ont été appliquées à l'électrode de travail de platine pour différentes valeurs de Q_c , quantité de coulombs cathodique. Un balayage anodique a ensuite été immédiatement réalisé par voltampérométrie linéaire.

La Figure 32 présente les courbes de redissolution anodique obtenues après application d'un potentiel correspondant au pic c_2 pour différentes valeurs de Q_c . On observe une augmentation de l'intensité du pic a_3 avec Q_c , confirmant les résultats précédents obtenus par voltampérométrie cyclique et DRX. Le pic c_2 correspond donc à la formation d'un dépôt de l'indium métallique $\text{In}(0)$ qui se réoxyde en a_3 .

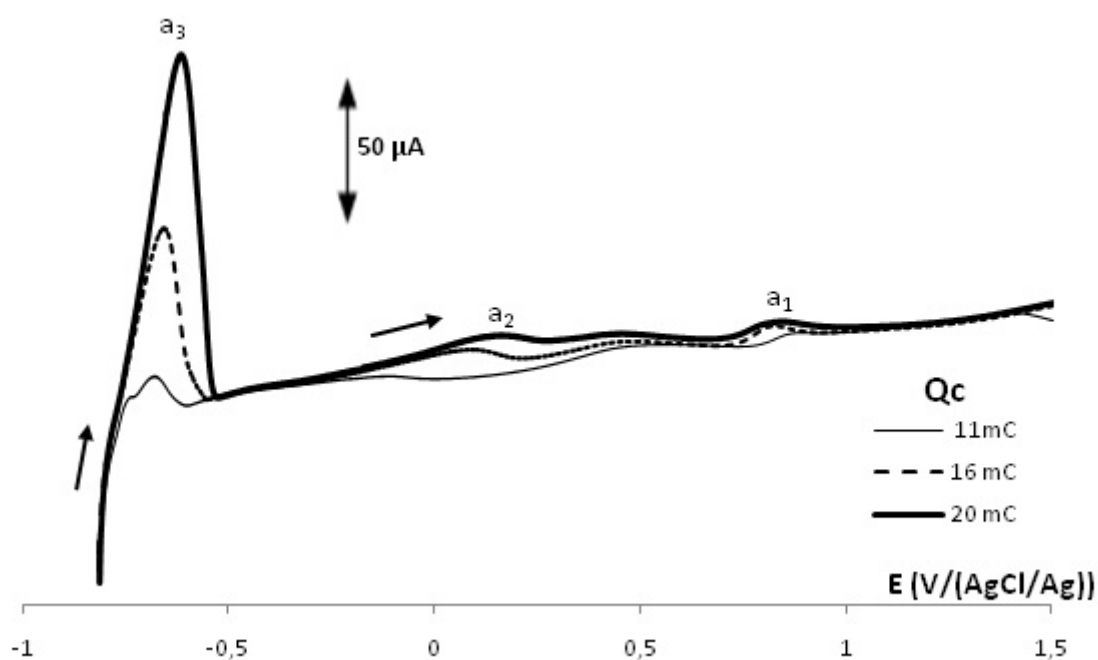


Figure 32: Redissolution potentiodynamique après application d'un potentiel correspondant au pic c_2 , BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O (0,1 M).

La Figure 33 présente les courbes de redissolution anodique après application d'un potentiel correspondant au potentiel du pic c_3 . Les résultats montrent une décroissance de l'intensité du pic de redissolution a_3 lorsqu'on augmente la quantité de coulombs cathodique Q_c . Cela confirme l'hypothèse formulée au paragraphe précédent : la réaction électrochimique correspondant au signal cathodique c_3 semble consommer l'indium métallique déposé en c_2 .

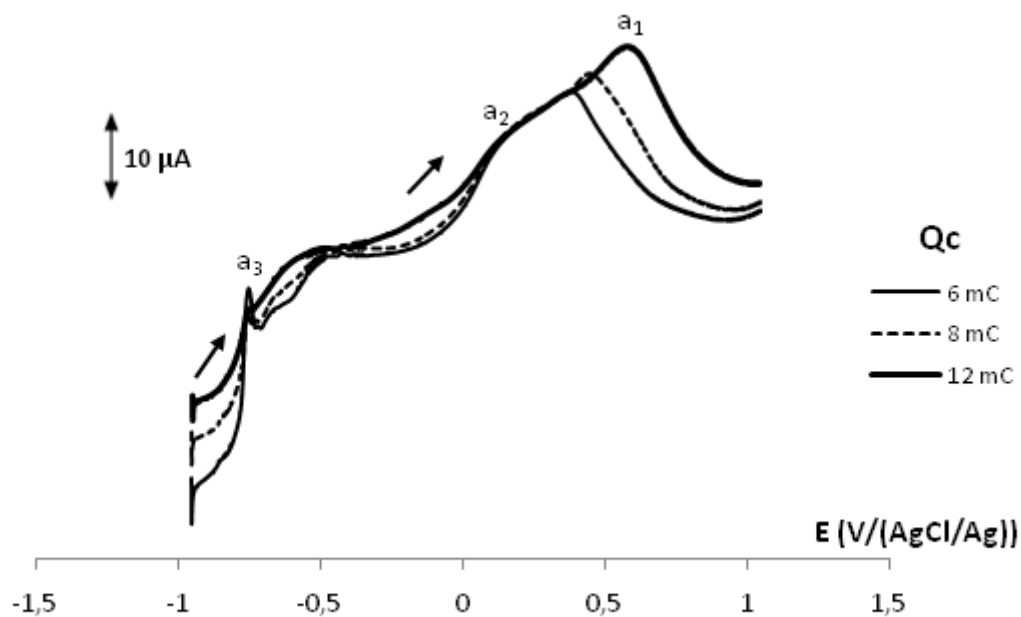
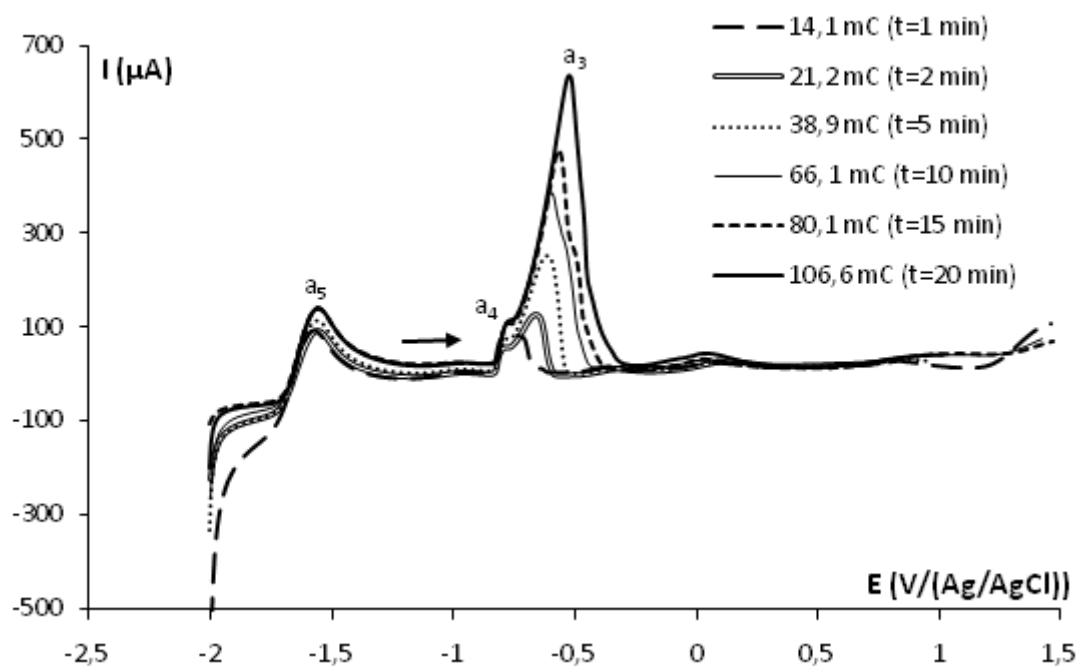


Figure 33 : Redissolution potentiodynamique après application d'un potentiel correspondant au pic c_3 . BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O (0,1 M) Pt \varnothing = 0,5 cm, v = 5 mV.s⁻¹, T = 60°C.

Les courbes de redissolution anodique obtenues après application d'un potentiel correspondant au pic c_5 sont présentées dans la Figure 34. L'intensité du pic a_3 augmente significativement avec Q_c . En revanche, l'intensité de signaux a_5 et a_4 semble atteindre une valeur limite pour Q_c = 80 mC.



**Figure 34: Redissolution potentiodynamique après application d'un potentiel correspondant au pic c_5 , BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O ($9,8 \cdot 10^{-2}$ M)
Pt \varnothing = 0,5 cm, v = 5 mV.s⁻¹, T = 60°C.**

La Figure 35 présente les quantités de coulomb anodiques Q_{a3} , Q_{a4} , Q_{a5} correspondant respectivement aux signaux a_3 , a_4 , a_5 ainsi que la quantité de coulombs totale $Q_{a_{totale}} = Q_{a3} + Q_{a4} + Q_{a5}$, en fonction de la charge cathodique Q_c relative à la phase de dépôt potentiostatique. L'encart en haut à droite de la Figure présente un agrandissement du graphique pour les faibles valeurs de Q_a et Q_c .

On remarque que $Q_{a_{totale}}$ augmente linéairement en fonction de Q_c . Cela signifie que les trois pics anodiques considérés (a_3 , a_4 , a_5) sont liés à la dissolution anodique de l'indium In(0) déposé durant l'étape potentiostatique. En considérant séparément Q_{a3} , Q_{a4} et Q_{a5} , on remarque que seul Q_{a3} augmente linéairement en fonction de Q_c . En examinant l'agrandissement aux faibles quantités de coulomb, on remarque qu'en réalité Q_{a4} et Q_{a5} augmentent linéairement pour les faibles valeurs de Q_c . Q_{a4} et Q_{a5} tendent ensuite vers une valeur limite lorsque Q_c augmente.

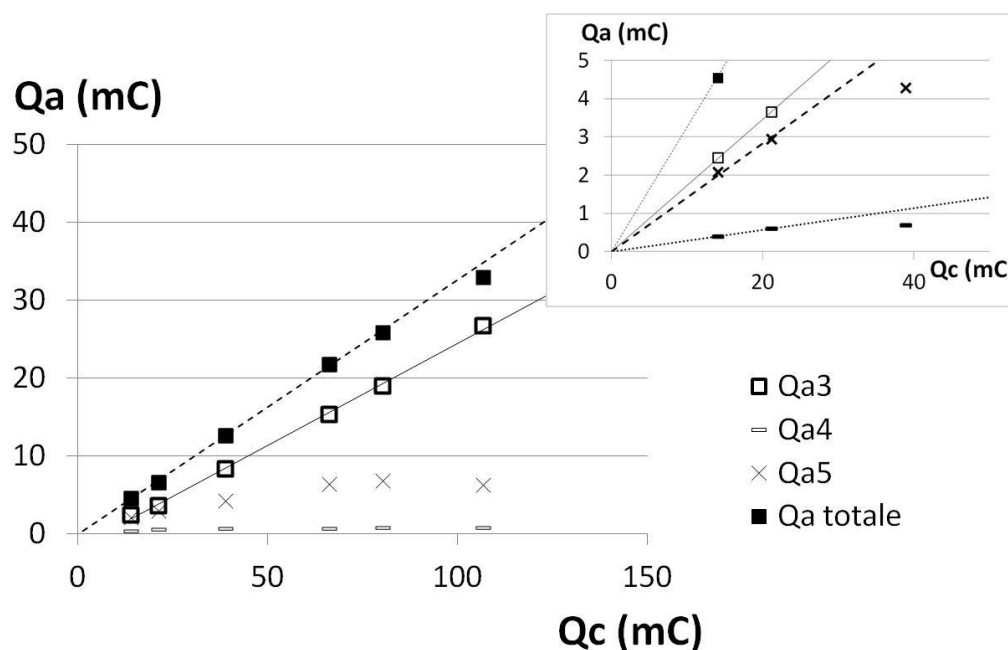


Figure 35: Quantités de charge anodiques en fonction de la quantité de charge cathodique appliquée lors du dépôt potentiostatique. Manipulations présentées dans la Figure 34.

Il semble donc que seul le pic a_3 corresponde à la dissolution « en masse » (« bulk dissolution ») de l'indium métallique préalablement déposé en mode potentiostatique. Les signaux anodiques a_4 et a_5 pourraient être associés à la formation d'espèces dont la production est limitée par le transport de matière. L'allure diffusionnelle du pic a_5 conforte cette hypothèse. Les espèces produites pourraient être des complexes de type $\text{In}_x\text{Cl}_y^{3x-y}$ dont la formation est limitée par le transport des ions Cl^- . En effet, ces signaux anodiques ne sont pas observés lorsque le liquide ionique utilisé comme électrolyte contient une grande quantité d'ions Cl^- dont le transport de matière n'est alors pas limitant [31, 33]. En effet, les liquides ioniques sont des milieux visqueux, dans lequel le transport de matière est très lent. La faible vitesse de transport des espèces électroactives permettrait d'expliquer la multiplicité des signaux cathodiques relatifs à la formation d'indium métallique. L'appauvrissement en In(III) à l'interface électrode/électrolyte lors de la déposition d'indium métallique, associé à une faible vitesse de transport de matière, pourrait entraîner une modification du rapport de concentrations $[\text{Cl}^-]/[\text{In(III)}]$ à l'interface. Des complexes successifs de chlorure d'indium se formeraient alors, conduisant à de multiples signaux cathodiques correspondant à leurs réductions respectives. L'existence de complexes stables de chlorure d'indium (III) dans les liquides ioniques à anion chlorure a été mise en évidence

dans la littérature (cf Chapitre 1) : InCl_4^- , InCl_5^{2-} et InCl_6^{3-} dans les milieux riches en In(III) [36, 37] et InCl_5^{2-} lorsque l' In(III) est présent en tant que soluté [28, 31-33].

V.2. Etude de l'influence des ions chlorures sur le système In(III)/In(0)

Les premières études électrochimiques ont montré un comportement électrochimique complexe de l' In(III) dans les liquides ioniques constitués de l'anion NTf_2^- , qui pourrait être lié à l'utilisation d'un précurseur métallique halogéné. L'étude de l'étape d'extraction liquide/liquide de l' In(III) ayant mis en évidence un transfert partiel des ions chlorure dans le liquide ionique, il est apparu important d'étudier l'influence de la teneur en chlorures de l'électrolyte sur le système In(III)/In(0) .

V.2.1. Etude voltampérométrique du système In(III)/In(0) en l'absence d'ions chlorure

Afin de pouvoir s'affranchir de l'influence des ions Cl^- sur le système électrochimique de l'indium, une solution électrolytique a été préparée par dissolution anodique potentiostatique d'un barreau d'indium métallique. La contre-électrode a été isolée dans un pont salin contenant du BEPipNTf_2 pour éviter d'une part la dégradation cathodique du liquide ionique contenu dans la cellule et d'autre part le dépôt d'indium sur la contre-électrode. Avant chaque dissolution potentiostatique, un balayage de potentiel est réalisé par voltampérométrie dans le BEPipNTf_2 avec l'électrode d'indium placée en électrode de travail, en partant du potentiel d'équilibre vers les potentiels anodiques afin de déterminer la valeur de potentiel à appliquer. La teneur en indium est calculée à partir de la quantité de coulombs délivrée lors de la dissolution anodique en considérant que l' In(0) est oxydé en In(III) (voir justification ci-dessous).

Le voltampérogramme obtenu sur électrode de platine dans la solution préparée selon le protocole ci-dessus est beaucoup plus simple que celui obtenu dans le liquide ionique contenant $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figure 36). Un seul système électrochimique est observé, caractérisé par un unique pic de réduction au balayage aller à $-0,785 \text{ V}/(\text{AgCl}/\text{Ag})$ et un seul pic d'oxydation au balayage retour à $-0,550 \text{ V}/(\text{AgCl}/\text{Ag})$. Lorsque le balayage aller est effectué

dans le sens anodique, aucun signal d'oxydation n'est observé. On peut donc en déduire que l'indium métallique a été dissous sous la forme In(III).

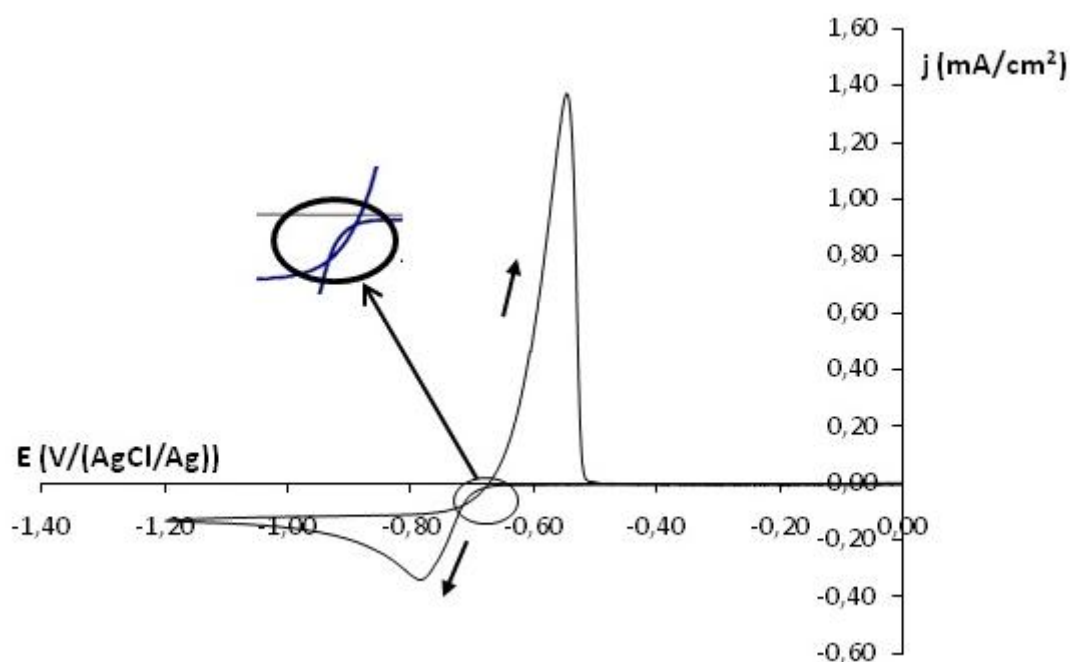


Figure 36 : Voltampérogramme obtenu après anodisation d'un barreau d'indium dans le BEPipNTf₂. [In(III)] = $6,99 \cdot 10^{-3}$ M, Pt \varnothing = 0,5 cm, v = $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, T = 60°C .

L'application d'un potentiel correspondant au pic de réduction conduit à la formation d'indium, caractérisé par EDS (§ VI.1.1 figure 47). Sur la Figure 36, le pic de réduction au balayage aller correspond donc à la réduction de l'In(III) en indium métallique. Le pic d'oxydation au balayage retour correspond à la redissolution de l'indium métallique déposé au balayage aller. Une boucle de nucléation caractéristique de la formation d'un dépôt métallique est observée (encart Figure 36), liée au changement de nature du substrat au cours de la déposition.

Ce voltampérogramme a la même allure que les voltampérogrammes obtenus à partir du sel InCl₃ dans les électrolytes riches en ions chlorure décrits dans la littérature [28, 179]. Ce type de voltampérogramme est caractéristique de la présence d'une seule espèce électroactive en solution. Dans les milieux liquides ioniques riches en ions chlorures, l'In(III) présent en tant que soluté est sous la forme InCl₅²⁻. Dans notre cas, l'indium pourrait exister sous forme libre In³⁺ ou sous forme complexée par l'anion du liquide ionique In_x(NTf₂)_y^{3x-y}. En effet, certains auteurs ont émis l'hypothèse suivant laquelle les ions métalliques se

trouveraient associés à l'anion NTf_2^- à la suite de la dissolution anodique d'un métal dans un liquide ionique de type NTf_2^- [30, 185].

V.2.2. Etude voltampérométrique de l'influence des ions chlorure sur le système $\text{In(III)}/\text{In(0)}$

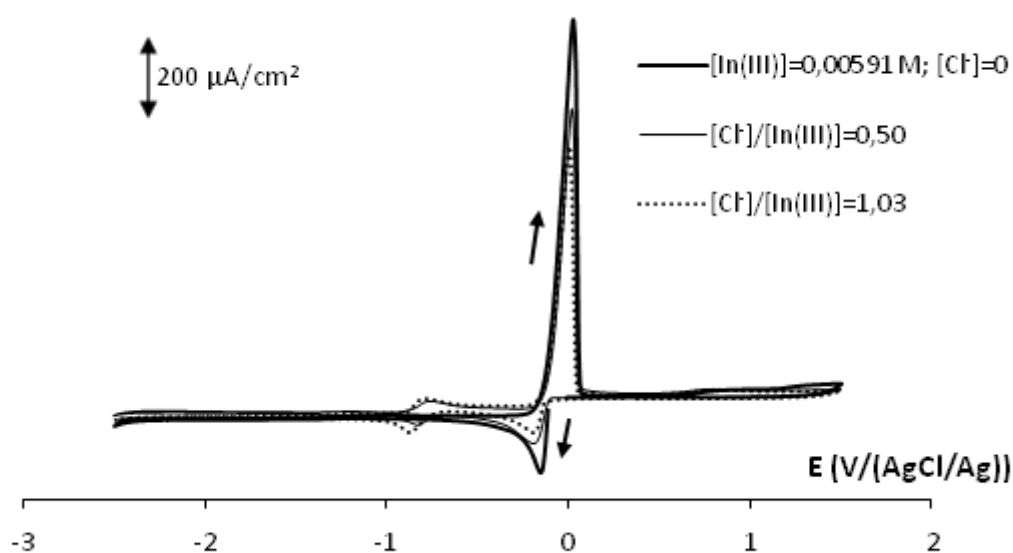
Afin d'étudier l'influence des ions Cl^- sur le système électrochimique $\text{In(III)}/\text{In(0)}$, des ajouts progressifs d'ions Cl^- ont été effectués dans le BEPipNTf_2 ne contenant initialement que de l' In(III) provenant de la dissolution d'un barreau d'indium métallique. Afin de ne pas modifier la fenêtre électrochimique du BEPipNTf_2 par ajout d'un cation inorganique susceptible d'être réduit dans la gamme de potentiel étudiée, les ions chlorures ont été introduits par ajout d'un liquide ionique constitué d'un anion chlorure. La synthèse du liquide ionique BEPipCl s'étant avérée difficile à cause des faibles rendements de synthèse (5%), le chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium (MOPyrroCl) a été utilisé. Comme décrit dans le chapitre III, ce mauvais rendement a deux origines : en premier lieu, il est décrit dans la littérature que les pyrrolidines sont plus réactives que les pipéridines lors des réactions de substitution nucléophile [186], en raison de leur caractère nucléophile plus marqué [187]. Par ailleurs, le chlore est un mauvais nucléofuge, c'est pourquoi les halogénoalcane habituellement utilisés dans les réactions de substitution nucléophile sont des iodoalcane ou des bromoalcane. En effet, le caractère nucléofuge des halogènes augmente avec leur polarisabilité, c'est-à-dire suivant l'ordre : $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Les réactions de substitution nucléophile deviennent donc de plus en plus difficiles à réaliser avec les halogénoalcane suivant l'ordre $\text{R-I} < \text{R-Br} < \text{R-Cl}$ [76].

Après chaque ajout de MOPyrroCl , une voltampérométrie cyclique a été réalisée sur électrode de platine. Pour éviter la variation du potentiel de l'électrode de référence AgCl/Ag avec la concentration en ions Cl^- , celle-ci a été placée dans un pont salin contenant uniquement du BEPipNTf_2 .

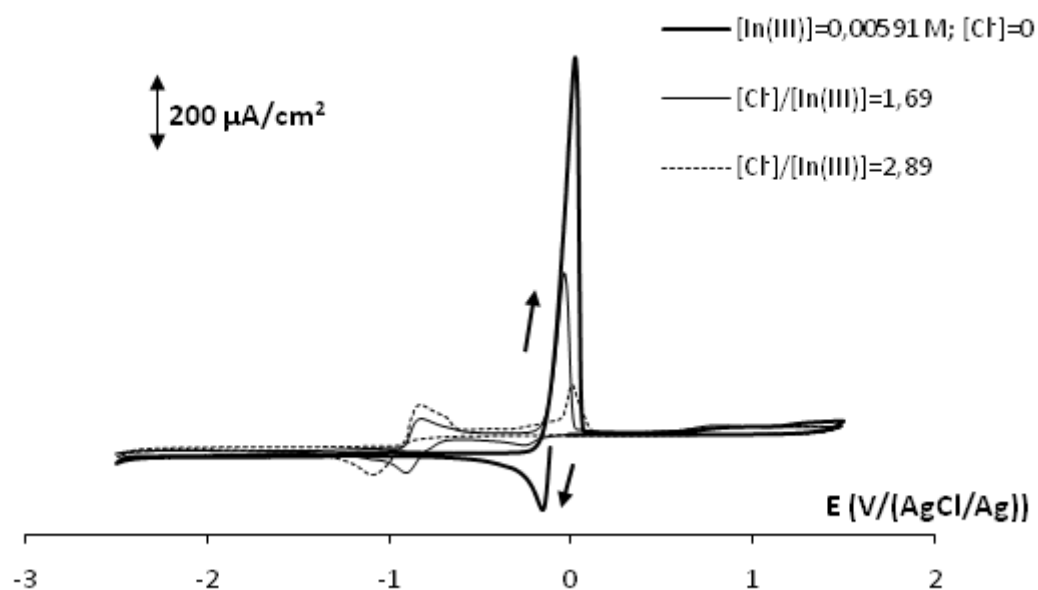
En conséquence, les valeurs de potentiel obtenues lors des tracés de courbes voltampérométriques sont décalées par rapport aux voltampérogrammes présentés précédemment.

Les voltampérogrammes obtenus lors des ajouts successifs de MOPyrroCl sont représentés sur les Figures 37a à 37c. Dès le premier ajout de MOPyrroCl (Figure 37a), on observe une modification du voltampérogramme : l'intensité des signaux relatifs à l'In(III) « libre » (ou complexé par NTf_2^-) diminue avec la teneur en ions chlorure. On observe simultanément l'apparition d'un nouveau système électrochimique caractérisé par un pic cathodique à -0,823 V/(AgCl/Ag) et d'un pic anodique à -0,757 V/(AgCl/Ag). L'intensité des signaux relatifs à ce nouveau système électrochimique augmente avec la teneur en ions Cl^- dans la solution. On remarque également un déplacement des signaux du nouveau système vers les potentiels plus cathodiques au fur et à mesure que la concentration en Cl^- augmente (Figures 37a à 37c). Ce comportement traduit la formation de complexes du type $\text{In}_x\text{Cl}_y^{(3x-y)}$, rendant d'autant plus lente la cinétique de réduction de l'In(III) que la teneur en ions Cl^- augmente.

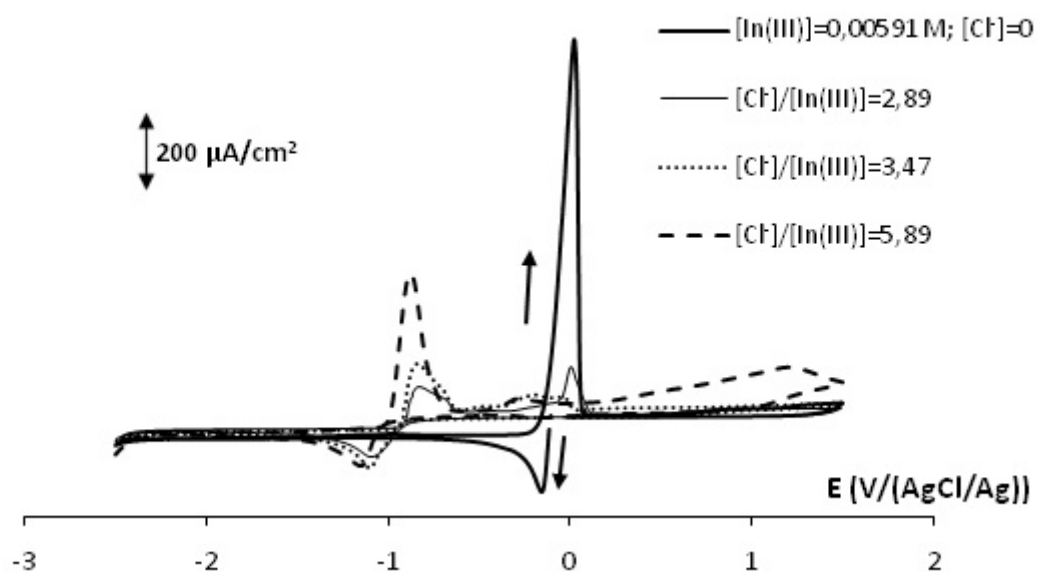
a)



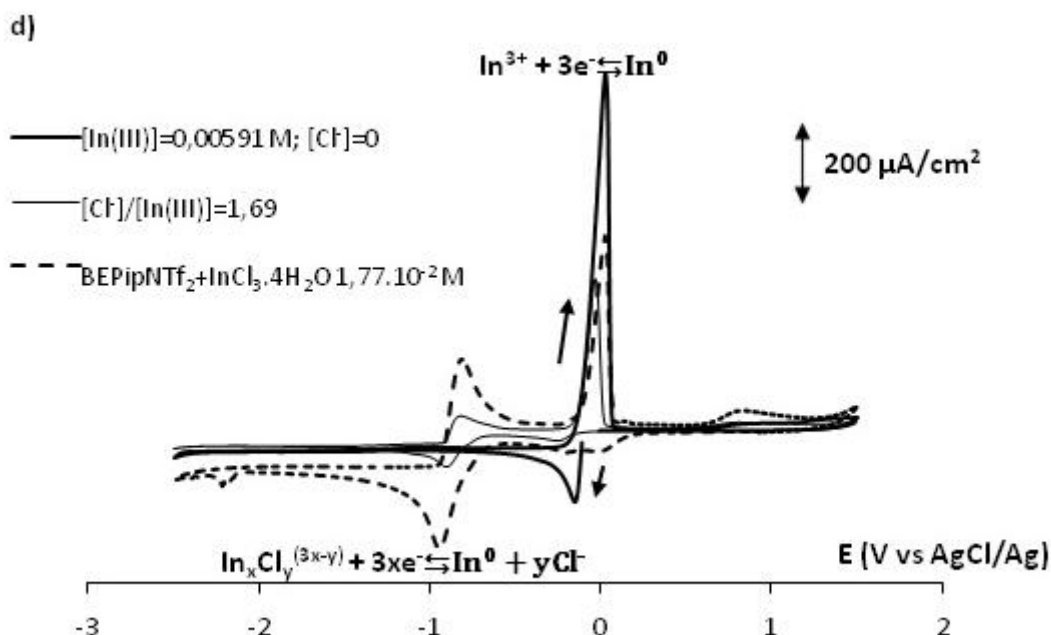
b)



c)



En superposant les courbes obtenues au voltampérogramme correspondant à une solution de $\text{BEPipNTf}_2 + \text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentration proche en In(III) , il apparaît que le système électrochimique c_5/a_5 correspond au système électrochimique $\text{In}_x\text{Cl}_y^{(3x-y)}/\text{In(0)}$ (Figure 37d). Le système électrochimique c_2/a_3 correspond quant à lui au système In(III) « libre »/ In(0) .



L'hypothèse émise dans le paragraphe V.1. est donc confirmée : lors de la déposition électrochimique d'indium métallique dans le BEPipNTf₂ contenant le sel InCl₃, des complexes de chlorure d'indium In_xCl_y^(3x-y) se forment au voisinage de l'électrode suite à l'appauvrissement en In(III). Malheureusement, la stœchiométrie de ces complexes n'a pu être déterminée en raison de l'augmentation progressive de la viscosité de l'électrolyte lors de l'ajout de MOPyrroCl. Cette augmentation de viscosité entraîne une diminution de la vitesse de transport de matière et accentue le phénomène d'appauvrissement en In(III) à l'interface. Le rapport des concentrations interfaciales [Cl⁻]/[In(III)] évolue donc différemment pour chaque teneur en ions Cl⁻. Ceci explique que le voltampérogramme obtenu dans la solution caractérisée par un rapport [Cl⁻]/[In(III)] proche de 3 ne corresponde pas en terme d'intensité des différents pics au voltampérogramme obtenu avec le BEPipNTf₂ contenant InCl₃·4H₂O (Figure 37e).

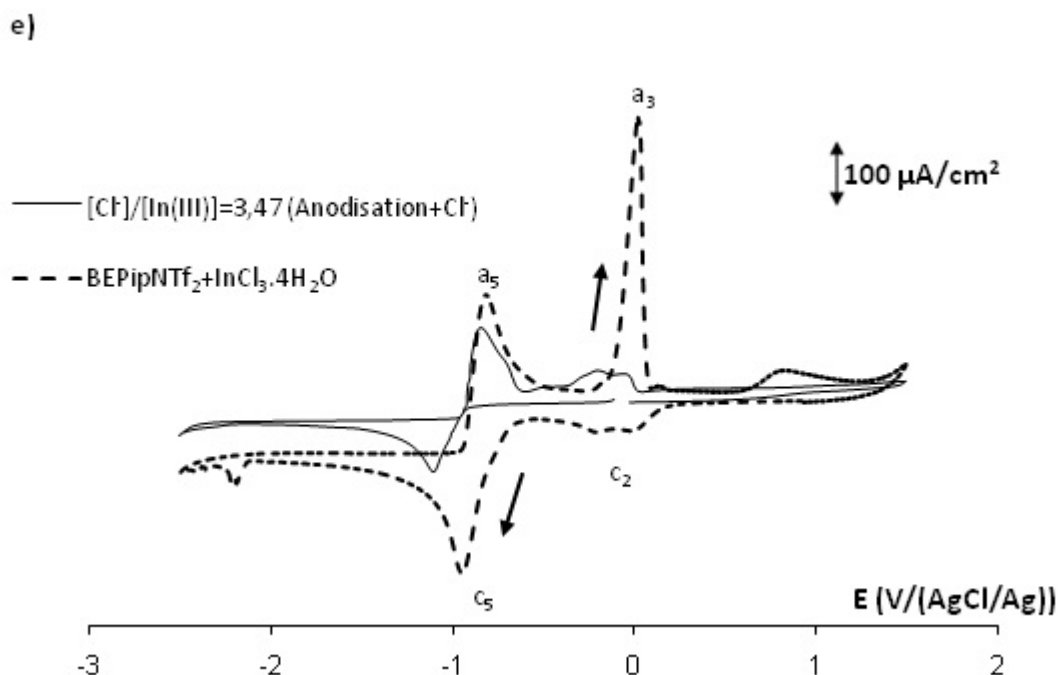


Figure 37: Voltampérommes obtenus lors de l'ajout progressif de MOPyrroCl dans une solution d'In(III) obtenue par dissolution anodique d'un barreau d'indium dans le BEPipNTf₂, [In(III)] = 5,91.10⁻³ M (a, b, c, d) et voltampéromme obtenu dans BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O 1,77.10⁻² M (d et e).

Les résultats obtenus ont permis de mieux comprendre le comportement électrochimique du système In(III)/In(0) en présence d'ions chlorure. La formation des complexes de chlorure d'indium peut s'expliquer par le changement du rapport des concentrations $[Cl^-]/[In(III)]$ au voisinage de l'électrode, lié à la consommation de l'In(III) lors du balayage cathodique aller et à la formation d'In(III) lors du balayage anodique retour. Lors du balayage cathodique, In(III) est consommé par la réaction de déposition d'In(0) (pic c_2), entraînant une augmentation du rapport $[Cl^-]/[In(III)]$ au voisinage de l'électrode et la formation d'espèces de type $In_xCl_y^{(3x-y)}$ se réduisant à des potentiels plus cathodiques (pic c_5). Au début du balayage anodique retour, le rapport $[Cl^-]/[In(III)]$ au voisinage de l'électrode est élevé et la redissolution de l'indium métallique précédemment déposé conduit à la formation de complexes de chlorure d'indium (pic a_5). Cette réaction est limitée par le transport de matière des ions Cl^- (allure diffusionnelle du pic a_5). Au fur et à mesure du balayage anodique, la concentration interfaciale en In(III) augmente et le rapport interfacial $[Cl^-]/[In(III)]$ diminue. La réaction de redissolution du dépôt d'In(0) conduit alors à la formation d'In(III) « libre » (pic a_3). Cette hypothèse est confirmée par la manipulation

réalisée en mode potentiodynamique (dépôt/redissolution) pour différents temps de dépôt (Figure 34). En effet lorsque la quantité d'indium métallique déposée augmente, le pic a_5 atteint une valeur d'intensité constante liée à la limitation par le transport de matière des chlorures, tandis que l'intensité du pic a_3 augmente avec la quantité d'indium métallique déposée. La Figure 38 illustre schématiquement et de manière qualitative l'évolution des profils de concentration des espèces In(III) et Cl^- à l'interface électrode/électrolyte au cours du tracé d'un voltampérogramme.

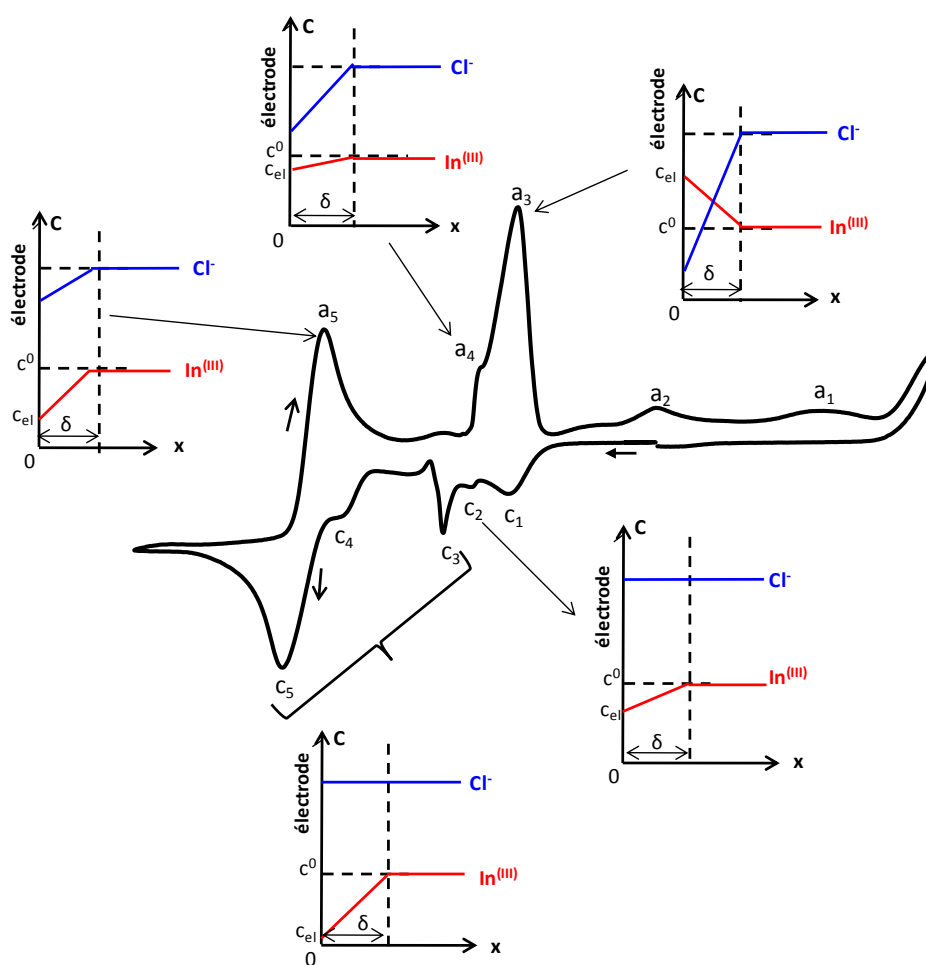


Figure 38: Représentation schématique de l'évolution des profils de concentration des substances dissoutes dans la couche de diffusion au cours du tracé d'un voltampérogramme.

V.2.3. Influence des ions chlorure sur le coefficient de diffusion de l'In(III)

L'influence des ions chlorure sur le transport de matière de l'indium a été évaluée en déterminant le coefficient de diffusion de l'In(III) par chronoampérométrie dans des solutions contenant InCl_3 et dans des solutions exemptes d'ions chlorure.

La chronoampérométrie est une méthode expérimentale qui permet de déterminer les coefficients de diffusion des espèces électroactives lorsque le transport de matière a lieu en régime de diffusion. La relation de Cottrell régit alors l'expression du courant (voir partie expérimentale) :

$$i(t) = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{éq V.1})$$

avec i le courant, n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, A la surface de l'électrode, C la concentration de l'espèce électroactive, D le coefficient de diffusion de l'espèce et t le temps.

La loi de Cottrell n'est pas vérifiée aux temps courts (charge de double-couche) ni aux temps longs (convection naturelle). Aux temps intermédiaires, la loi de Cottrell est vérifiée et la courbe $i = f(t^{-1/2})$ est une droite dont la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Le coefficient de diffusion de l'espèce In(III) a été déterminé à partir des chronoampérogrammes obtenus en imposant des valeurs de potentiel correspondant à la déposition en masse (« bulk deposition ») de l'In métallique. Les valeurs du coefficient de diffusion de l'In(III) ont ainsi été déterminées dans une solution de BEPipNTf₂ contenant $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en imposant des valeurs de potentiel inférieures ou égales au potentiel du pic c_5 et dans une solution contenant de l'In(III) provenant de la dissolution anodique d'un barreau d'indium métallique en imposant des valeurs de potentiel inférieures ou égales au potentiel du pic de réduction unique de l'In(III). Trois essais ont été réalisés pour chaque valeur de potentiel imposée.

Un exemple de traitement des données chronoampérométriques est donné dans la Figure 39.

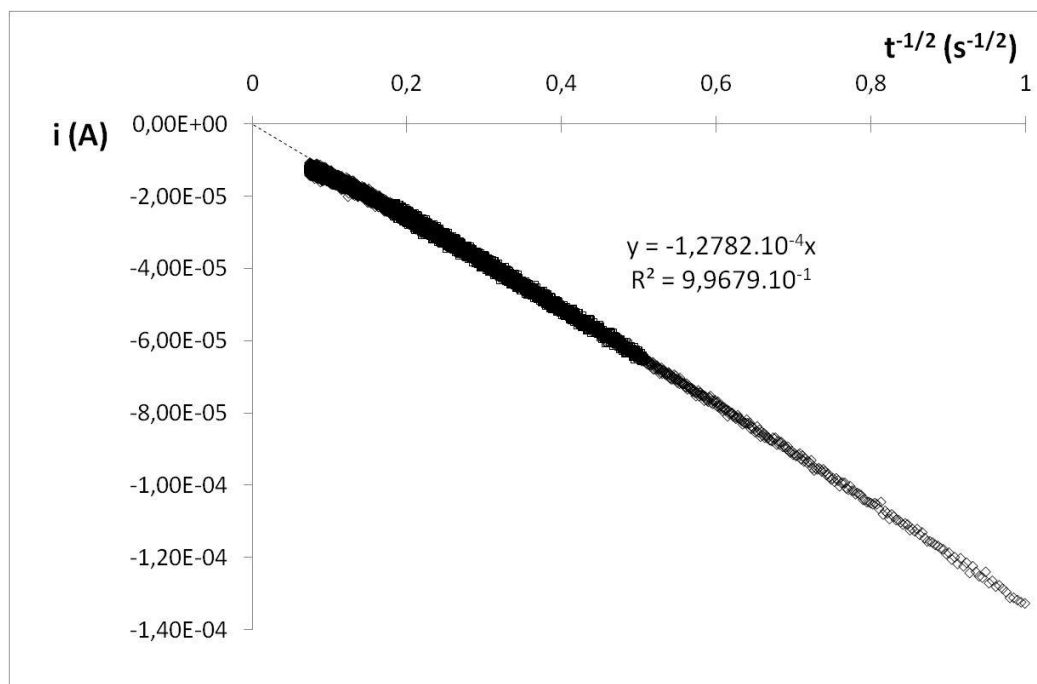


Figure 39: Exemple de traitement des données chronoampérométriques pour la détermination du coefficient de diffusion de l'In(III). BEPipNTf₂ sans chlorures. [In(III)] = 7,00.10⁻³ M. T = 60°C. E_{appl} = E_{pic}. Pt Ø=0,5 cm.

Les résultats obtenus pour le coefficient de diffusion de l'In(III) en l'absence et en présence de chlorures sont représentés dans le Tableau 25.

Précurseur d'In(III)	[In(III)] (M)	Coefficient de diffusion D x 10 ⁷ cm ² .s ⁻¹ à 60°C (nombre de déterminations)	Viscosité du BEPipNTf ₂ à 20°C mPa.s
InCl ₃	9,9.10 ⁻³	1,78 ± 0,33 (n = 3)	290,0
Barreau d'In métallique	7.10 ⁻³	3,2 ± 0,2 (n = 6)	

Tableau 25: Coefficients de diffusion de l'In(III). Influence de la présence de chlorures. T = 60°C.

Les coefficients de diffusion de l'In(III) obtenus dans la solution de BEPipNTf₂ contenant le sel InCl₃.4H₂O sont inférieurs d'un facteur 1,8 environ aux coefficients de diffusion obtenus en l'absence de chlorures. Cela conforte l'hypothèse de la présence de l'indium sous forme complexée lorsque le précurseur est InCl₃, espèce plus volumineuse que l'In(III) « libre », se

déplaçant donc plus lentement. A titre de comparaison, des valeurs publiées dans la littérature dans différents électrolytes sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Electrolyte	[In(III)] (M) <i>à partir du sel InCl_3</i>	Coefficient de diffusion $D \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (T°C)	Viscosité des électrolytes mPa.s (T°C)
Milieu aqueux (HCl+KCl)	$5 \cdot 10^{-2}$	1,1(-)[179]	0,99 (20°C)[9]
Sel fondu (LiCl-KCl)	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \pm 1,1$ (400-500 °C) [93]	2,79 (500 °C)[188]
Liquide ionique (EMI-Cl-BF ₄)	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,026 (30°C) [29]	297,9 (30°C)[189]

Tableau 26: Coefficient de diffusion de l'indium : valeurs bibliographiques.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'indium sont liées à la viscosité de l'électrolyte utilisé. Compte tenu de la viscosité élevée du BEPipNTf₂ (290 mPa.s à 20°C), les valeurs des coefficients de diffusion obtenues ne sont pas du même ordre de grandeur qu'en milieu aqueux ou sels fondus à haute température. En revanche, le coefficient de diffusion obtenu à partir du sel InCl_3 dans le EMICl-EMIBF₄, qui a une viscosité similaire à celle du BEPipNTf₂, est du même ordre de grandeur que celui obtenu au cours de notre étude.

V.3. Etude de l'influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0) :

Dans l'optique d'une électrodéposition de l'indium après extraction liquide/liquide du cation métallique dans le liquide ionique, il est indispensable de connaître l'influence de l'eau et de l'oxygène sur le procédé de déposition électrochimique. L'étude correspondante a été réalisée sur la solution de BEPipNTf₂ contenant soit le sel $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, soit l'In(III) sous forme « libre ».

V.3.1. Influence de l'eau et de l'oxygène sur le BEPipNTf₂ seul

Afin d'identifier au préalable les signaux relatifs à l'eau et à l'oxygène, nous avons réalisé une étude voltampérométrique dans le BEPipNTf₂ seul. Deux voltampérométries cycliques ont été réalisées, l'une sur un liquide ionique séché et désoxygéné, maintenu sous atmosphère d'argon sec, et l'autre sur le même liquide ionique exposé à l'air ambiant toute une nuit. Les teneurs en eau de ces deux solutions ont été mesurées par titrage Karl Fischer coulométrique. Les deux voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 40.

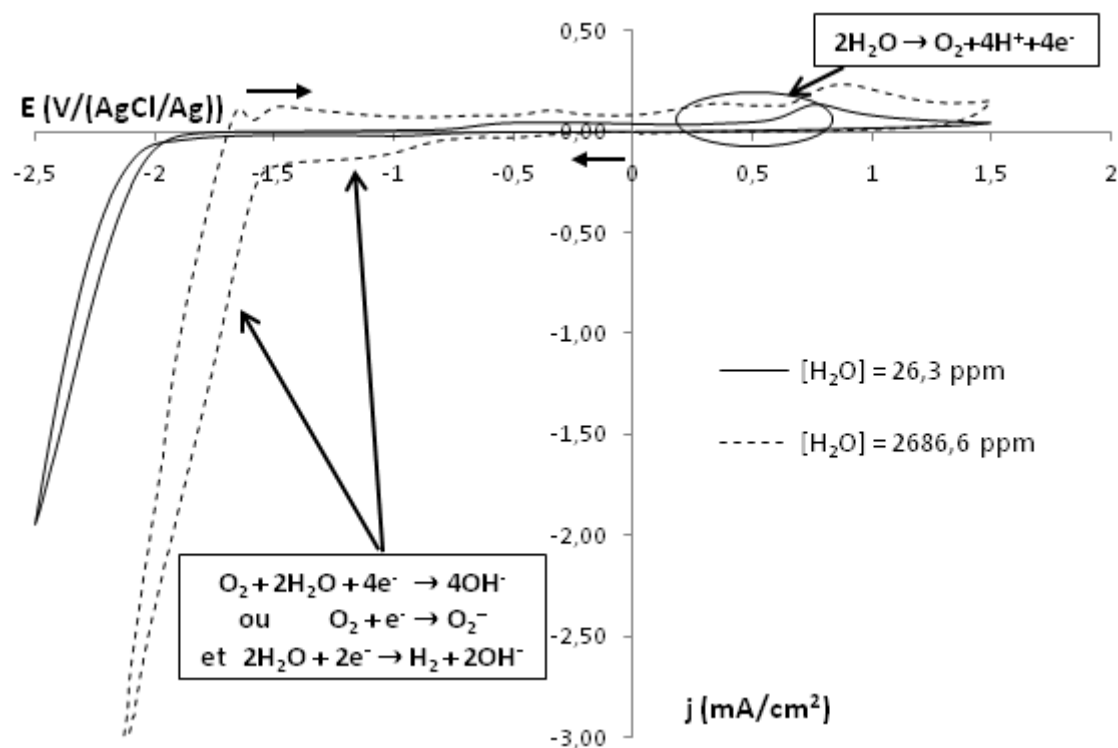


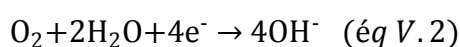
Figure 40: Voltampérogrammes cycliques obtenus dans BEPipNTf₂ seul en présence/absence d'eau et d'oxygène. Pt Ø = 0,2 cm, $v = 5$ mV.s⁻¹, T = 60°C.

On remarque que la présence d'eau et d'oxygène réduit considérablement la fenêtre électrochimique du BEPipNTf₂. Il est bien établi aujourd'hui que la présence d'eau même en très faible quantité, affecte la stabilité électrochimique des liquides ioniques, et plus particulièrement la stabilité cathodique de l'anion NTf₂⁻ dont la réduction serait catalysée en présence d'eau [140, 190].

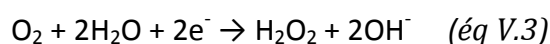
Sur le voltampérogramme obtenu en présence d'eau et d'oxygène, on voit également apparaître une vague de réduction au balayage aller à partir de -0,8 V qui s'étale jusqu'à -1,5

V/(AgCl/Ag), ainsi qu'un épaulement juste avant le mur de réduction, entre -1,6 V et -1,9 V/(AgCl/Ag). Au balayage retour on remarque tout d'abord un pic d'oxydation vers -1,6 V/(AgCl/Ag), puis une vague d'oxydation entre -1,6 V et 0,5 V/(AgCl/Ag) et une troisième vague entre 0,1 V et 0,5 V/(AgCl/Ag). La dernière vague d'oxydation entre 0,5 V et 1,2 V/(AgCl/Ag) est observée avec et sans eau/oxygène et pourrait être liée à l'oxydation d'ions Br⁻ résiduels issus de la synthèse du RTIL. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer les signaux cathodiques observés :

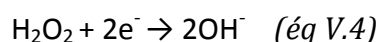
- La réaction de réduction de l'oxygène faisant intervenir l'eau, habituellement observée en milieu aqueux qui peut avoir lieu en une ou deux étapes :



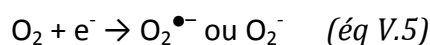
ou



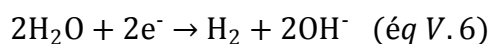
puis



- La réduction de l'oxygène pour former le radical anion superoxyde, observée en milieu aprotique [191, 192] :

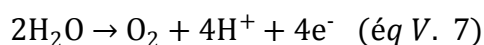


- La réaction de réduction de l'eau :



Les deux premiers signaux anodiques correspondent probablement à la réoxydation des espèces formées au balayage aller : H₂ et OH⁻, O₂⁻ ou O₂^{•-}.

Le signal d'oxydation observé entre 0,1 V et 0,5 V/(AgCl/Ag) correspond quant à lui probablement à l'oxydation de l'eau :



Que ce soit en milieu aqueux ou en milieu aprotique, la réduction de l'oxygène a lieu à des potentiels moins cathodiques que la réaction de réduction de l'eau. On peut donc supposer que la première vague cathodique observée correspond à la réaction de réduction de l'oxygène et la deuxième à celle de l'eau. Ainsi, au balayage retour, le pic d'oxydation correspondrait au signal de l'hydrogène formé au balayage aller et la vague suivante à la réaction d'oxydation des produits issus de la réduction de l'oxygène.

V.3.2. Influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0) en l'absence de chlorures

L'influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0) a tout d'abord été étudiée en l'absence d'ions chlorure dans une solution préparée par anodisation d'indium métallique. Une première voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une solution fraîchement préparée sous atmosphère d'argon sec. Une seconde voltampérométrie a ensuite été tracée dans la même solution exposée à l'air ambiant toute une nuit. La teneur en eau a été mesurée par titrage Karl Fischer coulométrique. Les voltampérogrammes obtenus à la suite de ces manipulations sont présentés sur la Figure 41. La courbe obtenue dans le BEPipNTf₂ exempt d'In(III) et exposé à l'air ambiant est également présentée pour mémoire.

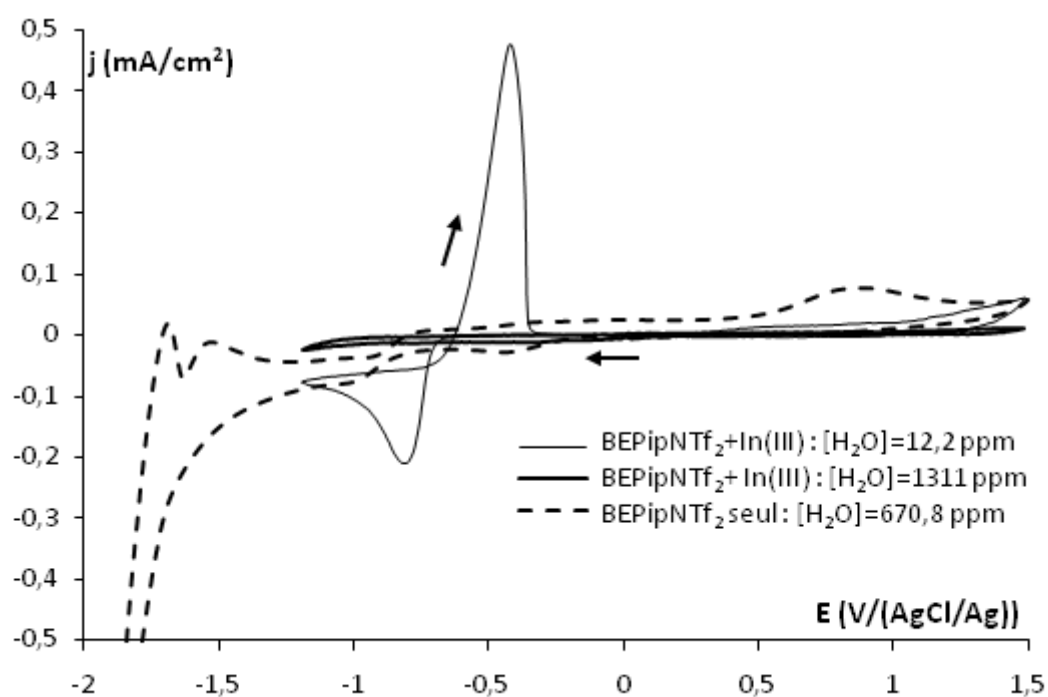


Figure 41 : Influence de l'eau et de l'oxygène sur le comportement électrochimique de l'In(III) en absence de chlorures.

$[\text{In(III)}] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. BEPipNTf₂. T = 60°C. Pt $\varnothing = 0,5 \text{ cm}$.

On observe la disparition totale des signaux relatifs au système In(III)/In(0) lorsque la solution a été exposée à l'air ambiant. Ceci pourrait être lié à la formation d'hydroxyde d'indium en présence d'eau, composé très peu soluble ($\text{pKs In(OH)}_3 = 33,3$ en milieu

aqueux). Par ailleurs, la réduction de l'eau et/ou de l'oxygène contenus dans le RTIL au cours du balayage pourrait entraîner la formation d'ions OH^- susceptibles de faire précipiter $\text{In}(\text{OH})_3$ au voisinage de l'électrode.

On remarque également sur cette Figure que les intensités des signaux attribués au paragraphe précédent à l'eau et l'oxygène dans le BEPipNTf₂ seul deviennent très faibles en présence d'In(III). Cette observation pourrait être liée à un blocage d'électrode par précipitation d'In(OH)₃, corroborant l'hypothèse précédente.

La faisabilité de dépôt d'indium en présence d'eau a été testée en imposant une valeur de potentiel correspondant au pic de réduction de l'In(III). Aucun dépôt ne s'est formé sur l'électrode, montrant qu'il est impossible de réduire l'In(III) en présence d'eau et d'oxygène.

V.3.3. Influence de l'eau et de l'oxygène sur le système In(III)/In(0) en présence de chlorures

L'influence de l'eau et de l'oxygène en présence de chlorures a été évaluée sur une solution de BEPipNTf₂ contenant le sel $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Comme précédemment, une première voltampérométrie cyclique a d'abord été réalisée sur la solution placée sous atmosphère sèche d'argon. Une seconde voltampérométrie a ensuite été effectuée sur la même solution exposée à l'air ambiant toute une nuit. Les voltampérogrammes obtenus sont représentées sur la Figure 42. A titre de comparaison, le voltampérogramme cyclique obtenu sur la solution de BEPipNTf₂ exempte d'In(III) et exposée à l'air ambiant est également présenté.

Sur la Figure 42, les voltampérogrammes obtenus en présence d'eau et d'oxygène présentent pratiquement les mêmes caractéristiques que ce soit en présence d'In(III) ou non. Il faut toutefois préciser que la comparaison des intensités de pics est difficile en raison de la diminution de la viscosité des liquides ioniques en présence d'eau [124]. Les signaux relatifs aux systèmes de l'eau et de l'oxygène (voir § V.3.1.) englobent l'ensemble des signaux correspondant au système In(III)/In(0) obtenus dans la solution séchée et désoxygénée. On note toutefois que les signaux les plus cathodiques ainsi que le mur de réduction de l'électrolyte sont décalés vers les potentiels cathodiques en présence d'In(III). Ceci pourrait être dû à un dépôt d'indium qui se formerait tout de même sur l'électrode et modifierait la cinétique des réactions de réduction considérées.

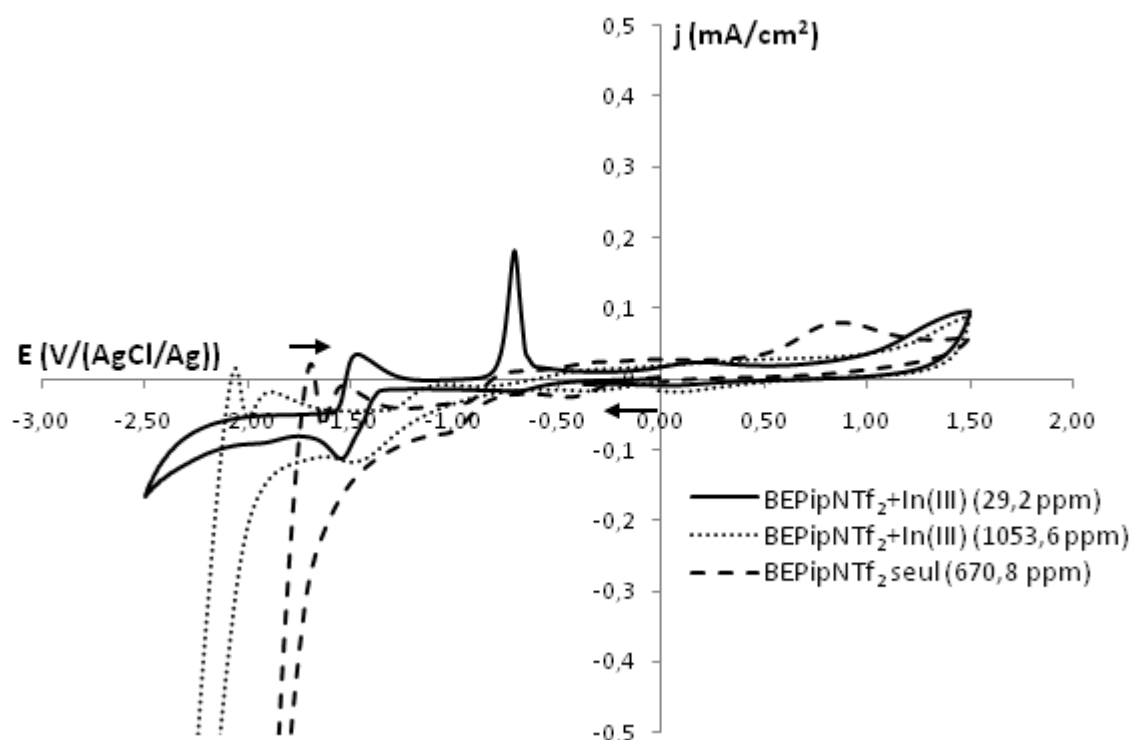


Figure 42: Influence de l'eau et de l'oxygène sur le comportement électrochimique de l'In(III) en présence de chlorures.

BEPipNTf₂+InCl₃.4H₂O (7.10⁻³ M), $v = 5$ mV/s, disque de Pt $\varnothing = 0,2$ cm, $T = 60^{\circ}\text{C}$.

On observe également ce phénomène en l'absence d'eau et d'oxygène : le mur de réduction de l'électrolyte est décalé vers les potentiels cathodiques en présence du dépôt d'indium (voir § V.1.1.).

La faisabilité de dépôt d'indium en présence d'eau a été testée en imposant un potentiel de -2 V/(AgCl/Ag). Un dépôt d'indium métallique, qui a pu être mis en évidence par DRX, se forme sur l'électrode. L'électrodéposition en présence d'eau et d'oxygène sera présentée plus en détail dans le chapitre suivant.

La présence d'eau et d'oxygène a donc une influence importante sur le comportement électrochimique de l'indium dans le liquide ionique, probablement en raison de la formation d'hydroxyde d'indium insoluble $\text{In}(\text{OH})_3$. Toutefois, la présence de chlorures semble stabiliser partiellement l'In(III) sous forme dissoute et permettre l'électrodéposition de l'indium, contrairement à ce qu'on observe en l'absence de chlorures.

V.4. Etude de l'influence de l'extractant :

Dans le procédé envisagé, la récupération de l'indium par électrodéposition sera mise en œuvre à la suite d'une étape d'extraction liquide-liquide (voir Chapitre IV). Les essais réalisés jusqu'à présent ne permettent pas l'extraction quantitative de l'In(III) dans le liquide ionique sans l'utilisation d'un extractant. Les expériences d'extraction liquide/liquide ont montré que le TOPO se révélait être le meilleur extractant testé. L'influence du TOPO sur le système électrochimique de l'indium a donc été évaluée par voltampérométrie cyclique.

Le comportement électrochimique de l'extractant seul a tout d'abord été étudié pour différentes concentrations en TOPO. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 43.

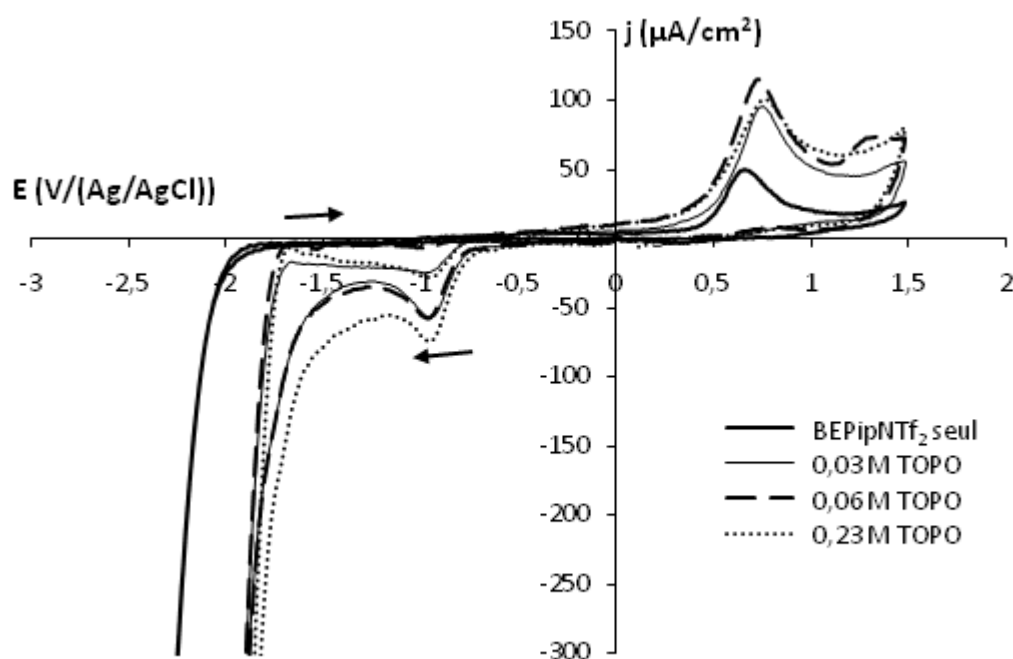


Figure 43: Comportement électrochimique du TOPO dans le BEPipNTf₂
Pt Ø = 0,5 cm, v = 5 mV.s⁻¹, T = 60°C.

Une diminution de la stabilité cathodique de l'électrolyte est observée en présence de TOPO. On observe également l'apparition de deux signaux cathodiques dont l'intensité augmente avec la teneur en TOPO : une vague de réduction à -0,95 V/(AgCl/Ag) et un épaulement entre -1,6 et -1,85 V/(AgCl/Ag), juste avant le mur de réduction de l'électrolyte. Une étude voltampérométrique de l'influence du TOPO sur le comportement électrochimique de l'indium a été ensuite réalisée. Pour cela, des ajouts progressifs de TOPO

ont été effectués dans une solution de BEPipNTf₂ contenant InCl₃.4H₂O. Le but de cette manipulation était d'étudier l'influence du TOPO sur le système électrochimique de l'indium lorsqu'on fait varier le rapport molaire In(III)/ TOPO. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur les Figures 44 et 45.

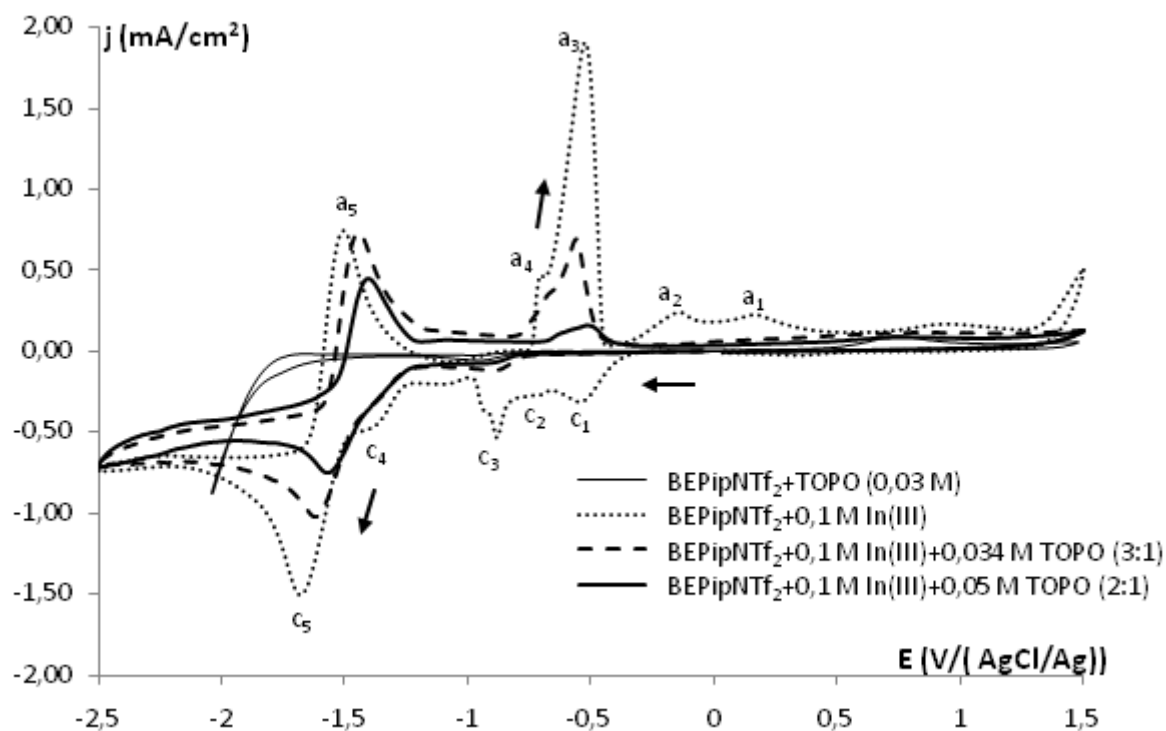


Figure 44:Influence du TOPO sur le comportement électrochimique de l'indium.
BEPipNTf₂+InCl₃.4H₂O 0,1 mol/L, Pt Ø = 0,2 cm, v = 5 mV.s⁻¹, T = 60°C.

L'ajout du TOPO à la solution de BEPipNTf₂ contenant InCl₃.4H₂O modifie considérablement le comportement électrochimique du système In(III)/In(0).

Au fur et à mesure que la teneur en TOPO augmente, l'intensité des signaux électrochimiques caractéristiques du système In(III)/In(0) observés dans la solution sans TOPO diminue (Figure 44). L'intensité des signaux relatifs au système électrochimique de l'In(III) « libre » c₂/a₃ diminue en premier lorsque la teneur en TOPO augmente. Puis on observe la diminution des intensités des pics c₅ et a₅ correspondant à l'In(III) complexé par les chlorures. Le TOPO forme préférentiellement un complexe avec le cation libre. On remarque que le palier de courant entre -2V et -2,5 V/(AgCl/Ag) reste globalement constant. Le complexe formé entre l'In(III) et le TOPO pourrait se réduire dans cette zone de potentiel. Lorsque le rapport molaire In(III)/TOPO est de 1 (Figure 45), on n'observe plus le système correspondant à l'In(III) complexé par les chlorures, mais un système irréversible caractérisé

par une vague de réduction vers $-1 \text{ V}/(\text{AgCl}/\text{Ag})$. Ce signal semble correspondre à la réduction du TOPO libre. Ceci pourrait s'expliquer par un léger excès de TOPO lié à l'incertitude non négligeable sur les masses pesées ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et TOPO) qui sont très faibles en raison du petit volume d'électrolyte utilisé.

On observe également comme dans le cas du TOPO seul un épaulement juste avant le mur de réduction de l'électrolyte. Cet épaulement est cependant décalé vers les potentiels cathodiques d'environ $0,2 \text{ V}$. Ceci pourrait être lié à la présence d'un dépôt d'indium sur l'électrode, comme observé précédemment sans TOPO.

Il est surprenant d'observer la disparition totale des signaux relatifs à l' In(III) non complexé par le TOPO pour un rapport $\text{In(III)}/\text{TOPO}$ proche de 1. En effet, les travaux de Kubota *et coll.* [53] font état d'une stœchiométrie 1:3 ($\text{In}(\text{TOPO})_3$) en milieu liquide ionique de type dialkylimidazolium NTf_2 . Contrairement à ce qui a été observé par Kubota *et coll.* il semblerait donc que la stœchiométrie du complexe formé entre l' In(III) et le TOPO soit de 1. Lorsque le rapport $\text{In(III)}/\text{TOPO}$ devient inférieur à 1, les intensités des signaux relatifs à la réduction du TOPO augmentent et le mur de réduction se décale vers les potentiels moins cathodiques comme observé lors de l'étude du TOPO seul.

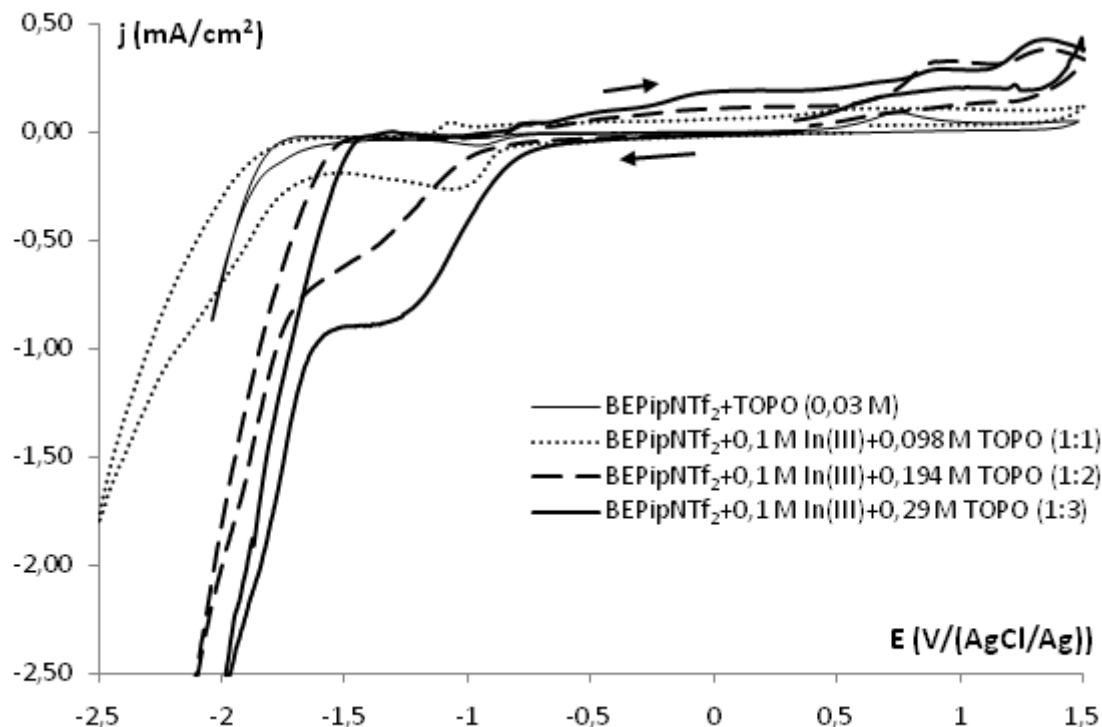


Figure 45:Influence du TOPO sur le comportement électrochimique de l'indium.
BEPipNTf₂+InCl₃.4H₂O 0,1 mol/L, Pt $\varnothing = 0,2 \text{ cm}$, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

L'analyse DRX d'un dépôt potentiostatique réalisé sur une plaque de platine à -2 V/(AgCl/Ag) pour un rapport In(III)/TOPO égal à 1 révèle la présence d'indium métallique. La réduction de l'In(III) complexé par le TOPO a donc lieu dans cette zone de potentiel comme supposé précédemment. Cette réaction de réduction, qui a lieu à un potentiel plus cathodique que la réduction de l'In(III) « libre » ou complexé par les chlorures, traduit une stabilité élevée du complexe formé avec le TOPO. Le caractère irréversible de la déposition électrochimique de l'indium métallique est peut-être liée au caractère électroactif du TOPO, qui peut entraîner la formation de composés insolubles passivant la surface de l'électrode.

Cette étude a montré que la présence de TOPO influence fortement le comportement électrochimique de l'indium dans le liquide ionique. Toutefois, l'électrodéposition de l'indium reste possible dans le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte.

Conclusion

Cette partie de l'étude a mis en évidence la complexité du système électrochimique In(III)/In(0) dans le BEPipNTf₂ en présence de chlorures, d'eau, d'oxygène et de TOPO, espèces présentes à l'issue de l'étape d'extraction liquide/liquide de l'In(III). La formation de complexes de chlorure d'indium dans le liquide ionique par appauvrissement en In(III) à l'interface électrode/électrolyte entraîne un déplacement cathodique important de la réaction de réduction de l'In(III) ainsi qu'une diminution de la vitesse de transport de matière. Les manipulations réalisées en présence d'extractant montrent également un déplacement cathodique important de la réaction de réduction de l'In(III). La réduction de l'In(III) en In(0) reste cependant possible dans le domaine de stabilité électrochimique du liquide ionique, ce qui est un point positif pour la faisabilité du procédé de récupération envisagé.

Enfin, la non réversibilité de la déposition électrochimique d'indium métallique en présence de TOPO, ainsi que l'électroactivité de cet extractant dans le domaine de potentiel correspondant, portent à croire que la réduction du TOPO pourrait entraîner la présence d'impuretés organiques dans le dépôt d'indium et limiter la quantité déposée. D'autres extractants non électroactifs devront donc être envisagés à l'avenir.

CHAPITRE VI.

ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE

Introduction

La récupération de métaux par électrolyse en vue de leur valorisation implique un certain nombre de contraintes :

- Les métaux électrodéposés doivent être facilement récupérables à l'issue de l'électrolyse. Ceci suppose notamment une adhérence suffisante du métal sur le substrat, qui dépend principalement de la morphologie et de l'homogénéité des dépôts.
- En vue de leur réutilisation, les métaux doivent être de grande pureté, particulièrement ceux qui, comme l'indium, sont utilisés dans des applications de haute technologie.
- Le procédé de récupération doit être économiquement viable. Le rendement faradique de dépôt doit donc être le plus élevé possible pour limiter la consommation électrique et permettre un traitement rapide du déchet.

La satisfaction de ces trois exigences dépend de nombreux paramètres expérimentaux, tels que le potentiel ou la densité de courant appliqués, la présence d'impuretés pouvant donner lieu à des réactions secondaires ou encore la nature du substrat. L'influence de ces différents paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts et le rendement faradique d'électrodéposition est présentée dans ce dernier chapitre. Parmi les impuretés pouvant interférer lors de l'électrodéposition de l'indium, les ions chlorure et l'eau ont été plus particulièrement étudiés.

Pour finir, les premiers résultats obtenus à la suite de l'étape d'extraction liquide/liquide sont présentés.

VI.1 Electrodéposition d'indium

VI.1.1. Electrodéposition de l'indium en l'absence d'espèces interférentes :

Les solutions de dépôt exemptes d'espèces interférentes ont été préparées par dissolution anodique d'indium métallique dans le liquide ionique, selon la procédure décrite au chapitre précédent (cf § V.2.1.).

La concentration en In(III) de ces solutions a été déterminée comme précédemment à partir de la quantité de coulombs délivrée lors de la dissolution anodique du barreau d'indium.

Un voltampérogramme caractéristique du système In(III)/In(0) obtenu dans ces solutions est rappelé pour mémoire dans la Figure 46.

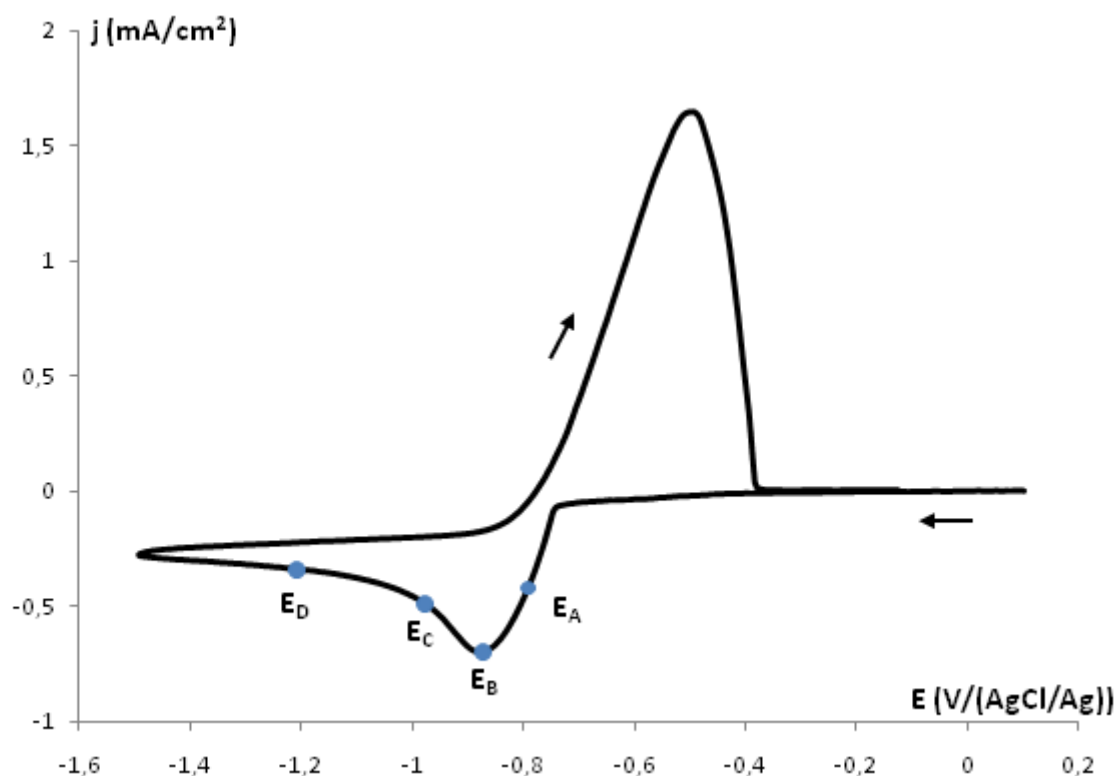


Figure 46 : Voltampérogramme obtenu sur Pt dans le BEPipNTf₂ en l'absence de chlorures. [In(III)] = $6,7 \cdot 10^{-2}$ M, Pt \varnothing = 0,5 cm, 5 mV/s, T = 60°C.

Des dépôts potentiostatiques ont été réalisés en appliquant plusieurs valeurs de potentiel, représentées par les points sur le voltampérogramme.

Les dépôts obtenus ont été analysés par DRX et MEB/EDS. Le rendement faradique de dépôt a été déterminé par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) après dissolution chimique du dépôt dans 3,5 mL d'une solution aqueuse de HNO₃ 3M, puis dilution de la solution d'attaque à 100 mL.

Le rendement a été calculé de la manière suivante :

$$R (\%) = \frac{n_{exp}}{n_{theo}} \times 100 \quad (\text{éq VI. 1})$$

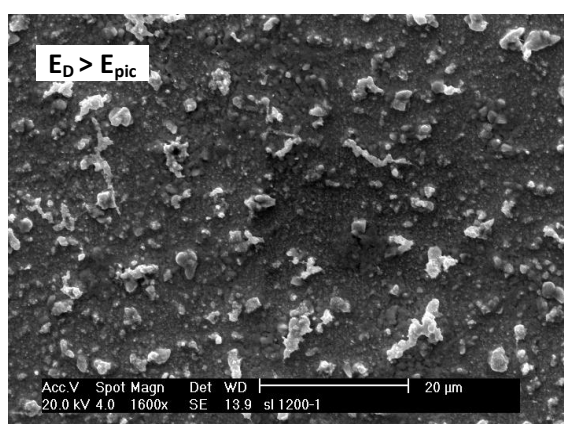
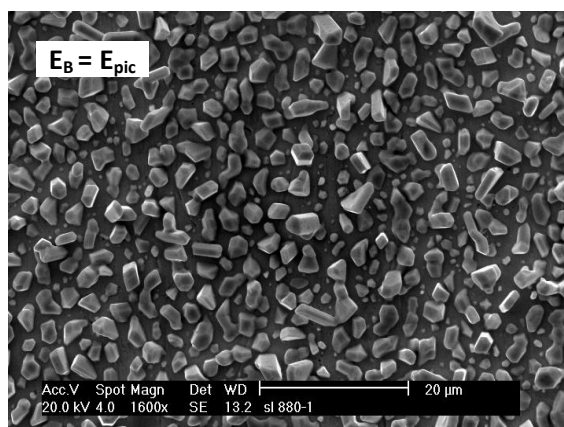
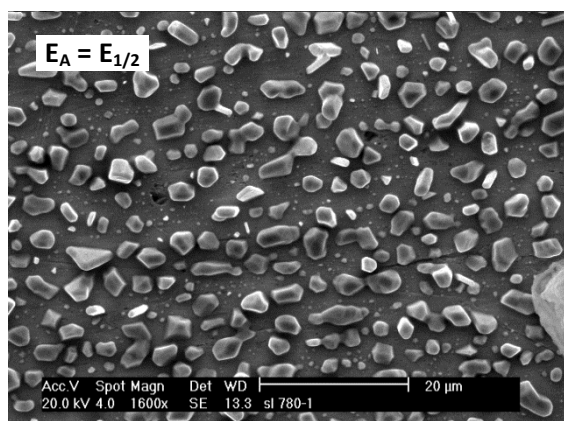
avec n_{exp} le nombre de moles d'indium électrodéposé, calculé à partir des résultats d'analyse SAA et $n_{théo}$ le nombre de moles d'indium théoriquement déposé, calculé à partir de la quantité de coulomb Q_c fournie lors du dépôt électrochimique.

Les images MEB des dépôts réalisés en E_A , E_B et E_D ainsi que les spectres EDS correspondants sont présentés dans la Figure 47. Quel que soit le potentiel appliqué, seul l'indium est détecté lors de l'analyse EDS.

Aux potentiels E_A et E_B , les dépôts obtenus sont gris clair et adhérents. Les grains obtenus sont de formes diverses avec une distribution de taille peu homogène, qui traduit a priori un phénomène de nucléation progressive. On remarque d'ailleurs en comparant les deux clichés MEB que la densité de grains augmente entre le dépôt obtenu en E_A et celui obtenu en E_B , ce qui confirme l'hypothèse de la nucléation progressive. Des études de nucléation devraient permettre de confirmer cette observation, mais nous n'avons pu mener cette étude plus fondamentale à son terme par manque de temps.

Les dépôts obtenus après le potentiel de pic (E_C , E_D) sont gris foncé, couleur caractéristique d'un dépôt pulvérulent, comme le révèle le cliché MEB correspondant au dépôt réalisé à E_D .

Images MEB



Spectres EDS

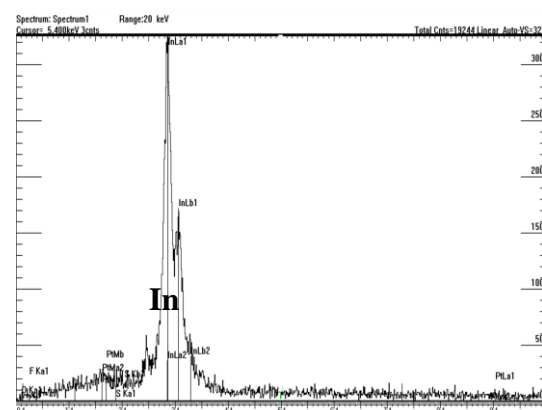
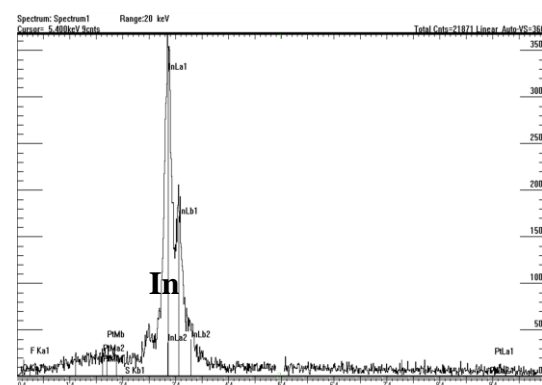
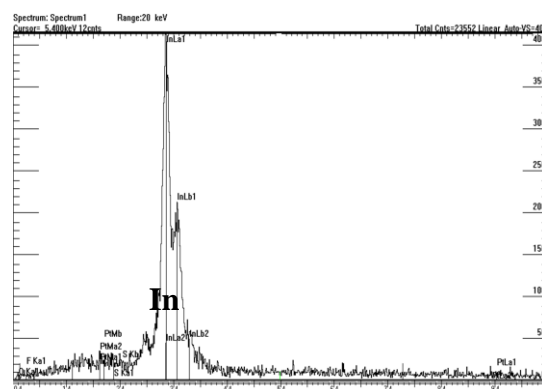


Figure 47: Images MEB de dépôts et spectres EDS correspondant aux dépôts réalisés sur Pt dans le BEPipNTf₂ exempt de chlorures pour différentes valeurs de potentiel imposé. [In(III)] = 0,067 M, T = 60°C, t_{dépôt} = 1h.

Les rendements faradiques de dépôt obtenus pour différentes valeurs de potentiel imposé sont regroupés dans le Tableau 27. On observe que le rendement faradique de dépôt est maximal au potentiel de pic et reste toujours inférieur à 100%. Ceci peut s'expliquer par des pertes de matière lors du transfert du milieu liquide ionique vers la solution d'attaque bien que toutes les précautions possibles aient été prises, ou encore par une résistivité importante de l'électrolyte entraînant des pertes d'énergie électrique lors du dépôt électrochimique.

Potentiel de dépôt	Rendement faradique (%)
$E_A = E_{1/2}$	65,45
$E_B = E_{pic}$	85,51
$E_C > E_{pic}$	77,22
$E_D \gg E_{pic}$	64,04

**Tableau 27 : Rendements faradiques de dépôt obtenus pour différentes valeurs de potentiel imposé. Substrat : plaque de Pt, T = 60°C.
BEPipNTf₂ + In(III) solubilisé par dissolution anodique d'In(0), [In(III)] = 0,067 M.**

VI.1.2. Influence des chlorures sur l'électrodéposition de l'indium

Comme nous avons pu le montrer au chapitre précédent, les ions chlorure modifient de manière importante le comportement électrochimique de l'indium. Leur présence dans le liquide ionique après l'étape d'extraction liquide/liquide est donc susceptible d'avoir une influence sur la réaction d'électrodéposition du métal.

L'influence de la présence d'ions chlorure a été évaluée en termes d'homogénéité, de morphologie, de composition chimique et de rendement faradique de dépôt, dans des solutions contenant le précurseur InCl₃.4H₂O.

Un voltampérogramme caractéristique du système In(III)/In(0) obtenu avec le sel InCl₃.4H₂O est rappelé pour mémoire dans la Figure 48.

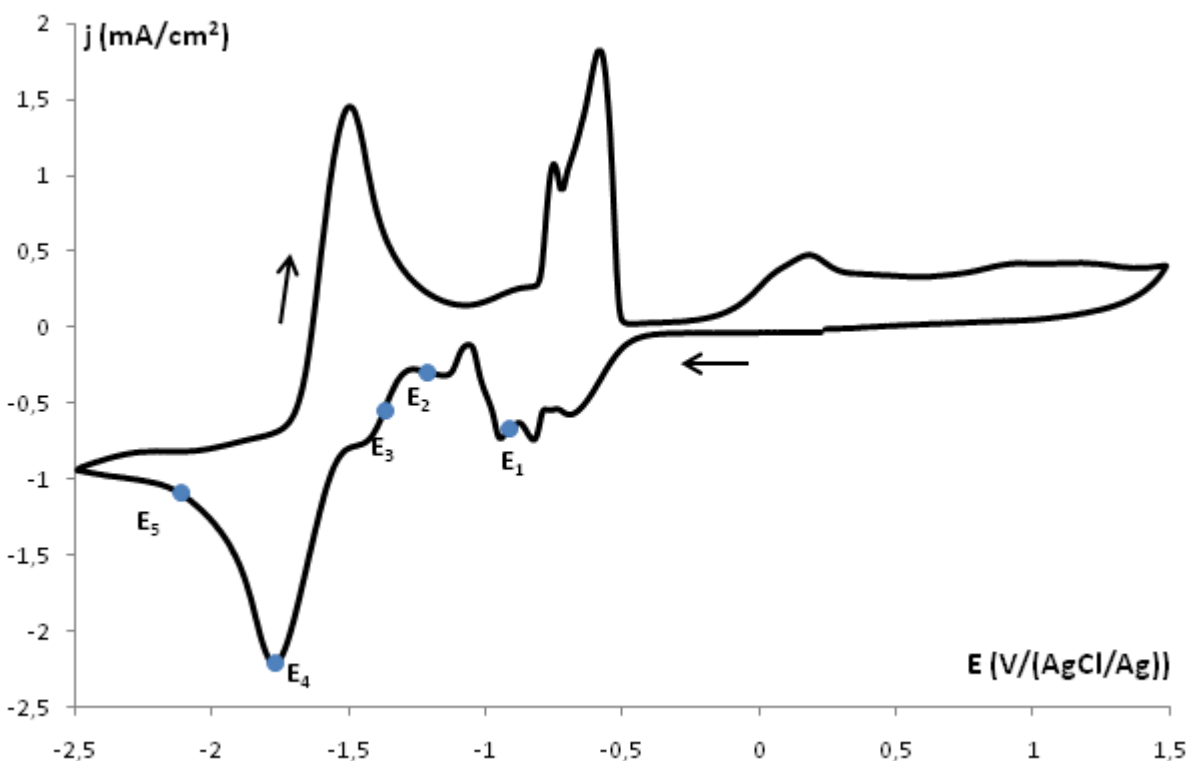
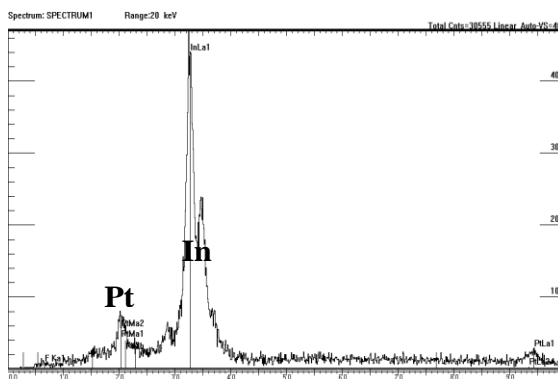
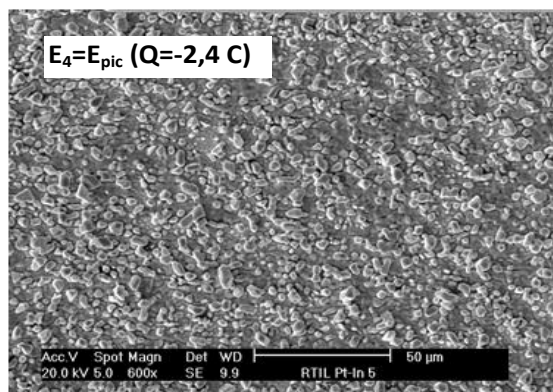
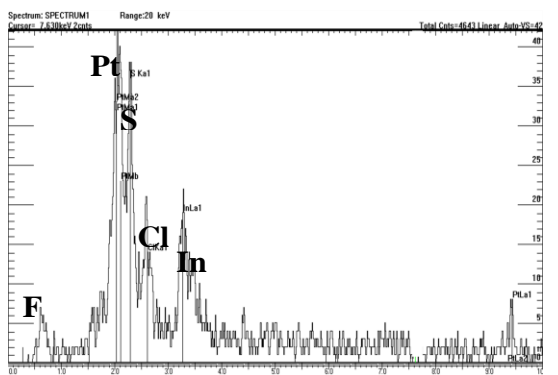
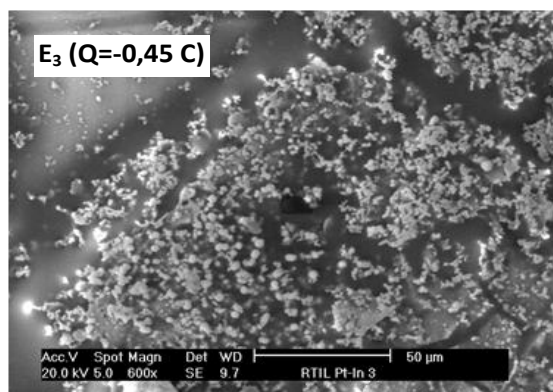
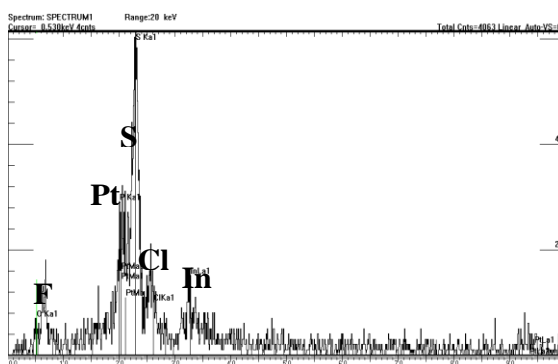
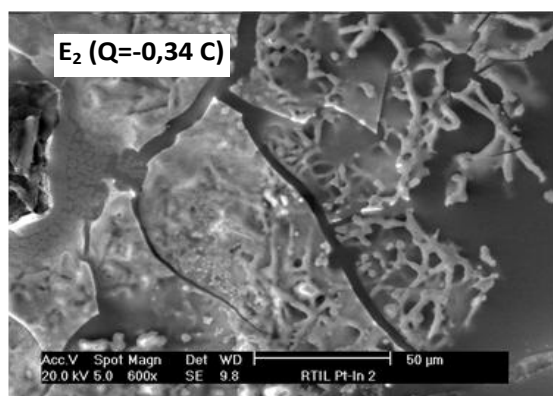
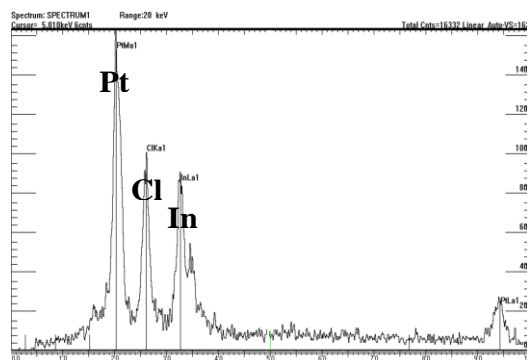
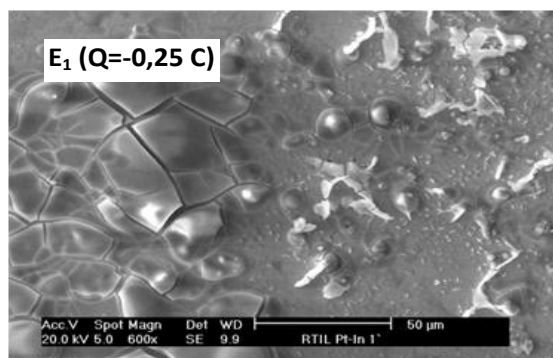
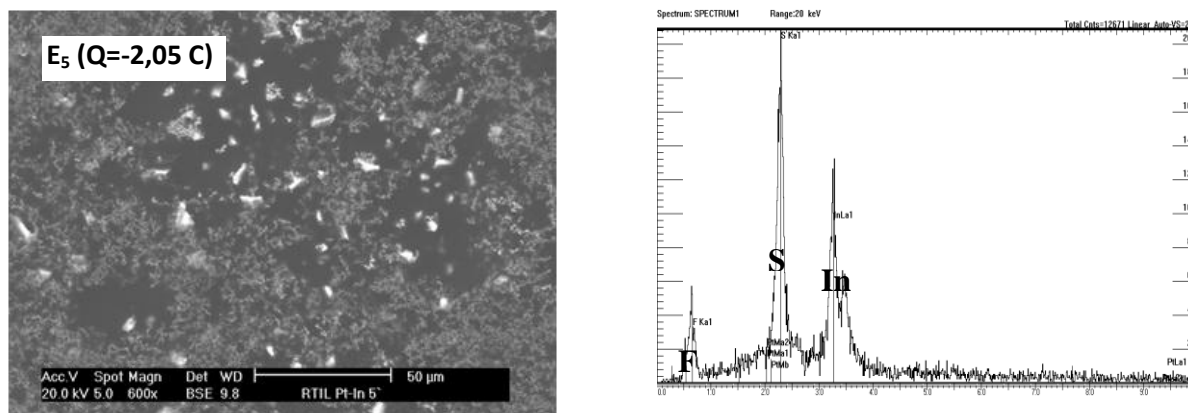


Figure 48: Voltampérogramme obtenu sur Pt dans BEPipNTf₂ + InCl₃. [In(III)] = 0,2 M, Pt Ø = 0,5 cm, 5 mV/s, T = 60°C.

Des dépôts potentiostatiques ont été réalisés en appliquant plusieurs valeurs de potentiel correspondant à la formation d'indium métallique (voir Chapitre précédent). Ces valeurs sont représentées par les points sur le voltampérogramme de la Figure 48.

Les images MEB des dépôts réalisés ainsi que les spectres EDS correspondants sont présentés ci-dessous (Figure 49).





**Figure 49: Images MEB et spectres EDS correspondant aux dépôts réalisés sur Pt dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O pour différentes valeurs de potentiel imposé.
[In(III)] = 0,2 M, T = 60°C, $t_{\text{dépôt}}$ = 1h**

Les dépôts réalisés pour des valeurs de potentiel plus anodiques que le potentiel correspondant au pic de déposition en masse (E_4) sont peu couvrants et inhomogènes. Comme observé au chapitre précédent, ces valeurs de potentiel conduisent à la déposition d'une faible quantité d'indium sur l'électrode. On observe sur les spectres EDS correspondant à ces valeurs de potentiel que l'indium est toujours accompagné de chlore et pour les potentiels E_2 et E_3 , de soufre et de fluor.

Lorsque le potentiel du pic de déposition en masse (E_4) est appliqué, un dépôt couvrant d'indium métallique se forme sur le platine. Le dépôt est gris clair et adhérent, mais peu homogène et de morphologie différente de celle observée en l'absence de chlorures. Les grains obtenus sont de formes diverses avec une distribution de taille peu homogène. On observe en effet deux couches de grains sur le substrat : une première couche de petits grains recouvrant le platine, puis une couche de grains plus gros de forme allongée. Le spectre EDS correspondant ne révèle que la présence d'indium sur le substrat platine, le signal du chlore n'étant plus observé contrairement aux spectres précédents obtenus pour des potentiels de dépôt moins cathodiques.

Lorsque le potentiel imposé est plus cathodique que le potentiel de déposition en masse (E_5), on observe un dépôt pulvérulent comme dans le cas de l'électrolyte sans chlorures. Le spectre EDS révèle la présence de soufre et de fluor accompagnant l'indium.

Le signal du chlore observé sur les spectres EDS lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de déposition en masse pourrait être lié à des phénomènes d'adsorption des ions chlorures sur le substrat, les anions restant ensuite « piégés » dans le dépôt. La disparition du signal du chlore aux potentiels plus cathodiques s'expliquerait ainsi par la répulsion électrostatique croissante entre les anions et l'électrode. Une autre hypothèse peut être émise : l'adsorption d'espèces de type $\text{In}_x\text{Cl}_y^{3x-y}$ sur le substrat conduisant à la formation d'un dépôt UPD d'indium métallique, les ions chlorures restant ensuite « piégés » dans le dépôt. Ceci a déjà été observé par Y.-C. Fu *et coll.* [193] dans le cas du dépôt de bismuth dans le tétrafluoroborate de 1-butyl-1-méthylimidazolium (BMIBF_4). Les auteurs observent par microscopie à effet tunnel l'adsorption des molécules du précurseur BiCl_3 ainsi que la formation d'un dépôt UPD correspondant à cette couche adsorbée.

La présence de soufre et de fluor peut être liée à un rinçage imparfait du dépôt entraînant la présence de liquide ionique résiduel. Une autre hypothèse peut toutefois être émise : la présence de ces deux éléments n'étant détectée que lorsque les dépôts sont réalisés avec le précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, elle pourrait être liée à une adsorption des cations du liquide ionique à forte polarisation cathodique. La présence de chlorures nécessitant l'application d'une surtension importante pour le dépôt en masse de l'indium, cela pourrait en effet entraîner une adsorption des cations du liquide ionique plus importante qu'en l'absence d'ions chlorures. Un tel phénomène d'adsorption pourrait également entraîner une inhibition de la nucléation et de la croissance des grains de dépôt. Cette hypothèse concernant l'adsorption des cations du RTIL à forte surtension cathodique et l'influence de ce phénomène d'adsorption sur la nucléation et la croissance des grains a déjà été formulée par R. Fukui *et coll.* [194] dans le cas du dépôt d'argent en milieu RTIL.

Les rendements faradiques de dépôt obtenus avec le précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour les valeurs de potentiel conduisant à un dépôt couvrant d'indium sont données ci-dessous.

Potentiel de dépôt	Rendement faradique (%)
$(E_{pic})=E_4$	33,67
E_5	35,55

**Tableau 28 : Rendements faradiques de dépôt obtenus avec le précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Substrat : plaque de Pt, T = 60°C. $[\text{In(III)}] = 0,2 \text{ M}$**

Les rendements faradiques de dépôt sont beaucoup plus faibles lors de l'utilisation du précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qu'en l'absence de chlorures et ce quel que soit le potentiel appliqué. Pour mémoire, le rendement faradique obtenu en l'absence d'ions chlorure est supérieur à 60% quel que soit le potentiel appliqué sur la vague de dépôt en masse (voir §VI.1.). La chute du rendement faradique en présence d'ions chlorure pourrait être liée à l'adsorption des cations du liquide ionique à forte polarisation cathodique, comme supposé par R. Fukui *et coll.*, qui inhiberait la nucléation puis la croissance des grains [194].

En conclusion, il semble que l'influence des ions chlorures sur l'électrodéposition de l'indium soit fortement liée à la forte polarisation cathodique nécessaire en présence d'ions chlorures pour atteindre le dépôt en masse du métal.

VI.2 Influence de l'eau et de l'oxygène

La présence d'eau et d'oxygène est inévitable à l'issue de l'étape d'extraction envisagée dans le procédé de récupération. Or il a été montré dans le chapitre précédent que l'eau et l'oxygène entraînent une diminution importante de l'intensité des signaux relatifs au système électrochimique de l'indium. En l'absence de chlorures, on observe même une disparition totale des signaux. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de l'eau et de l'oxygène sur l'électrodéposition de l'indium et plus particulièrement sur la morphologie des dépôts obtenus et leur composition chimique.

Des dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique dans des électrolytes avec et sans chlorures exposés à l'air ambiant pendant 24h. Les solutions exemptes de chlorures ont été préparées selon la procédure décrite précédemment. Les solutions contenant des chlorures ont

été préparées en dissolvant le précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le BEPipNTf_2 . La teneur en eau des électrolytes a été mesurée par titrage Karl Fischer coulométrique. Les valeurs de potentiel appliquées correspondent au potentiel du pic de déposition en masse de l'indium en l'absence d'eau et d'oxygène.

En l'absence de chlorures et en présence d'eau et d'oxygène, comme le laissait présager l'étude voltampérométrique réalisée au chapitre précédent (cf § V.3.1.), aucun dépôt d'indium ne se forme à l'électrode même après 1 heure de dépôt. Ceci confirme l'hypothèse faite précédemment concernant la probable formation d'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ en présence d'eau, l' $\text{In}(\text{III})$ n'étant alors plus sous forme dissoute en solution.

En revanche, lorsque le précurseur $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est utilisé, on observe la formation d'un dépôt gris clair adhérent sur le substrat de platine. La morphologie et la composition chimique du dépôt obtenu ont été déterminées par MEB/EDS et DRX. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus dans une solution séchée et désoxygénée (cf § précédent).

L'analyse par DRX du dépôt obtenu en présence d'eau et d'oxygène révèle la présence d'indium métallique déposé sur le platine (Figure 50).

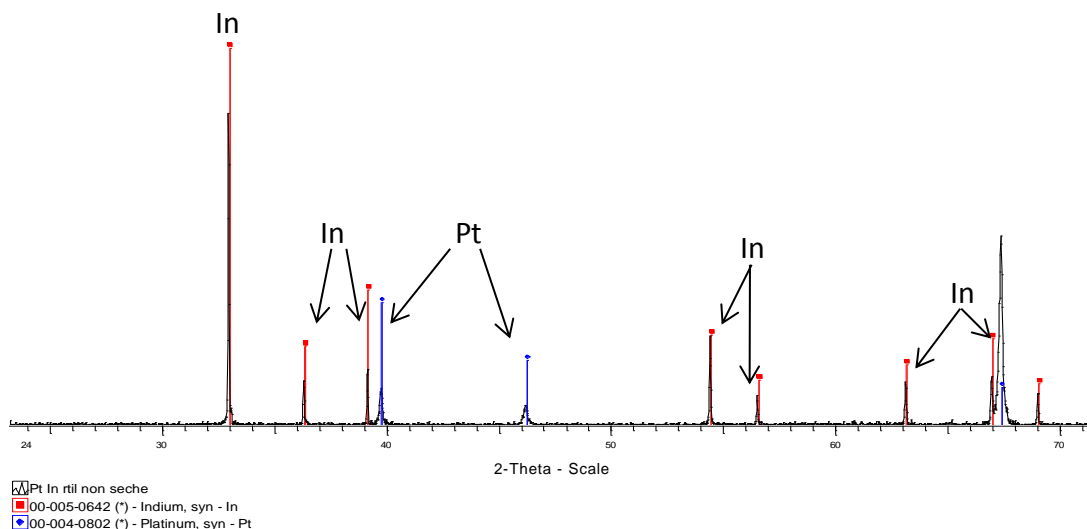


Figure 50: Diagramme de diffraction d'un dépôt obtenu en présence d'eau et d'oxygène.
 **$\text{BEPipNTf}_2 + \text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{In}(\text{III})]=0,1316 \text{ M}$. Teneur en eau : 4721 ppm, $T = 60^\circ\text{C}$, $E_{\text{dépôt}} = E_{\text{pic}}$,
 $t_{\text{dépôt}} = 1\text{h}$.**

L'image MEB correspondante est présentée dans la Figure 51 ci-dessous. Le cliché obtenu en l'absence d'eau et d'oxygène est présenté pour comparaison dans la Figure 52.

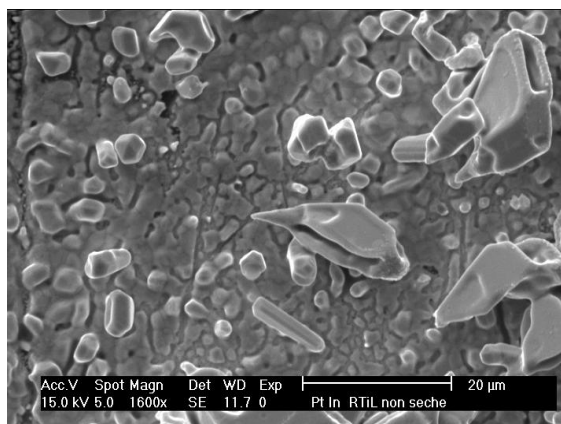


Figure 51: Image MEB d'un dépôt réalisé sur Pt dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O. [In(III)] = 0,1316 M. Teneur en eau : 4721 ppm, T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, t_{dépôt} = 1h.

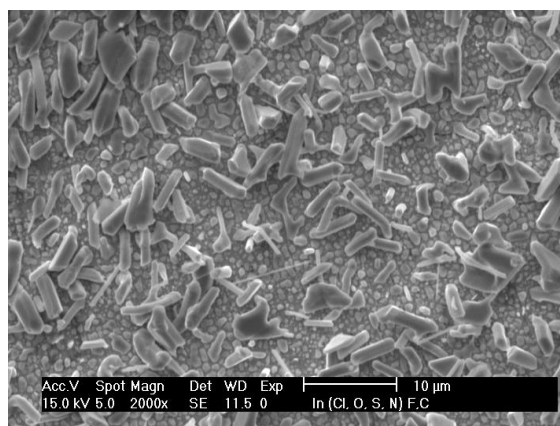


Figure 52: Image MEB d'un dépôt réalisé sur Pt dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O. [In(III)] = 0,0922 M, T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, t_{dépôt} = 1h.

En présence d'eau et d'oxygène, on observe une augmentation de la taille des grains, dont la distribution est plus homogène. La présence de deux couches de grains de taille différente est moins marquée que lorsque l'électrolyte est séché et désoxygéné.

Le spectre EDS correspondant au dépôt réalisé en présence d'eau et d'oxygène, présenté dans la Figure 53, confirme la présence d'indium métallique. Aucun signal relatif à l'oxygène n'est détecté. La réduction de l'eau et de l'oxygène ayant lieu à des potentiels moins

cathodiques que la réduction de l'In(III) en présence d'ions chlorure, on aurait pu s'attendre à la formation de $\text{In}(\text{OH})_3$ liée à la production d'ions OH^- lors de la réduction de l'eau ou de l'oxygène contenus dans le liquide ionique, ce qui n'est visiblement pas le cas.

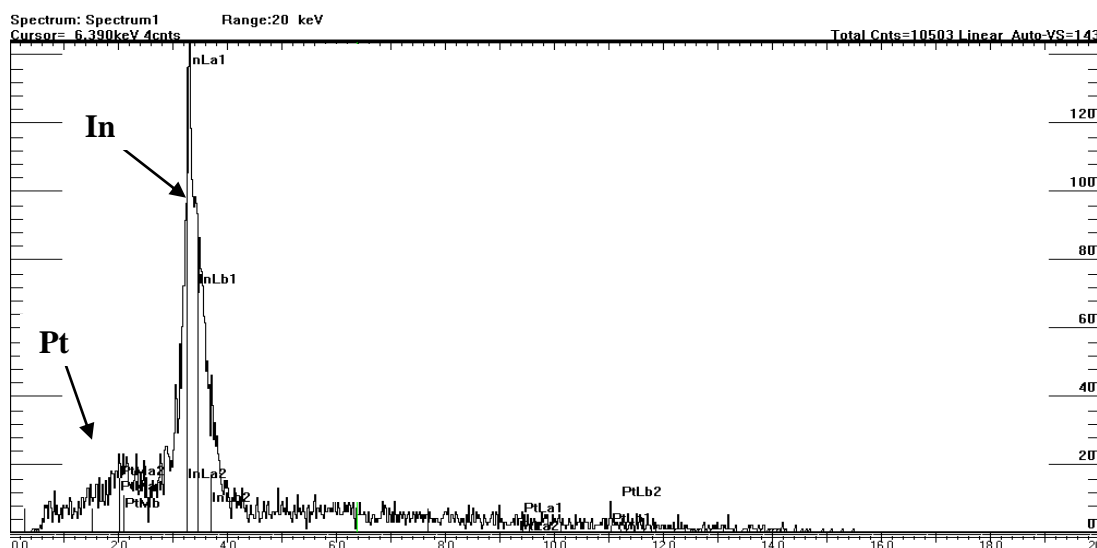


Figure 53: Spectre EDS correspondant au dépôt présenté dans la Figure 51.
BEPipNTf₂ contenant $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $[\text{In}(\text{III})] = 0,1316 \text{ M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $E_{\text{dépôt}} = E_{\text{pic}}$, $t_{\text{dépôt}} = 1 \text{ h}$.

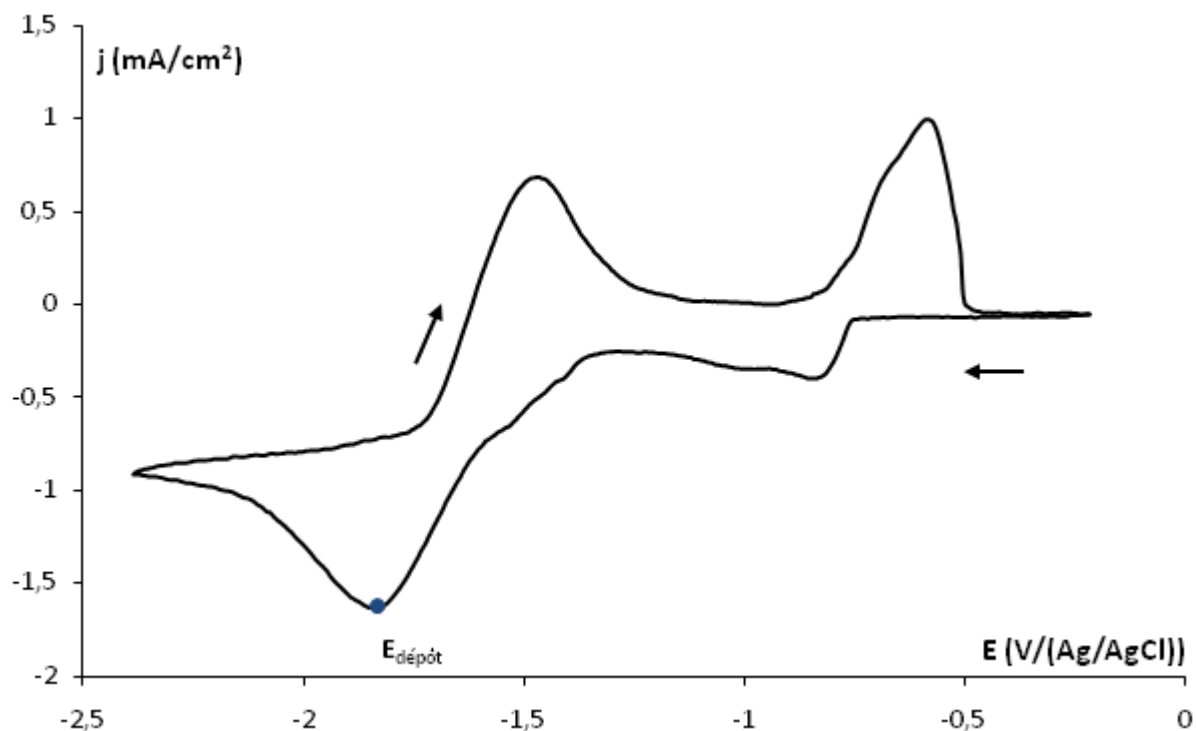
Cette étude a donc permis de montrer la faisabilité de l'électrodéposition d'indium métallique en présence d'eau et d'oxygène, ce qui permet d'envisager la récupération de l'indium directement après l'extraction liquide/liquide de l'In(III), sans passer par une étape de séchage de l'électrolyte.

VI.3 Influence du substrat

Le platine est un métal coûteux et mécaniquement peu résistant, ce qui n'en fait pas le meilleur matériau pour une utilisation en traitement de déchets. Il a été utilisé dans cette étude pour son caractère inerte, permettant une étude du système électrochimique de l'indium en s'affranchissant de l'électroactivité du substrat.

Il nous est donc apparu important de tester la faisabilité du dépôt d'indium sur un substrat mieux adapté à l'application visée, tel que l'acier inox (18% Cr – 8% Ni). La faisabilité de l'électrodéposition a été évaluée en présence de chlorures (précurseur métallique $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en l'absence ou en présence d'eau et d'oxygène. Le mode opératoire est identique à celui décrit au paragraphe précédent. Le voltampérogramme cyclique obtenu sur électrode d'inox est

rappelé pour mémoire dans la Figure 54 ci-dessous (cf Chapitre précédent, § V, Figure 30). Les dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique au potentiel de pic correspondant à la déposition en masse de l'indium sur inox en solution séchée et désoxygénée (point sur la Figure ci-dessous).



**Figure 54: Voltampérogramme cyclique obtenu sur Pt dans BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O
[In(III)] = 0,098 M, ν = 5 mV/s, T = 60°C.**

Dans l'électrolyte séché et désoxygéné, on obtient comme sur platine un dépôt gris clair et adhérent. Le cliché de diffraction permet d'identifier l'indium métallique déposé à la surface du substrat (Figure 55).

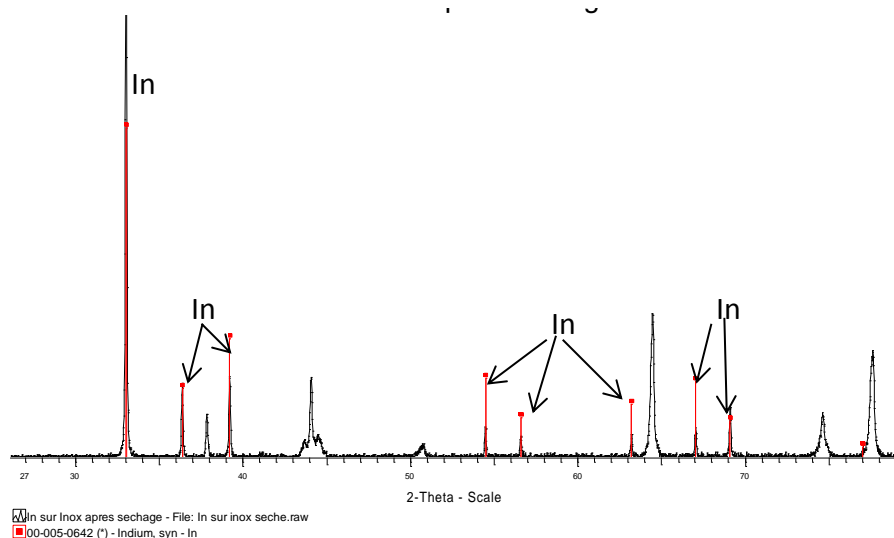


Figure 55: Diagramme de diffraction d'un dépôt obtenu sur acier inoxydable.
BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O ([In(III)] = 0,13 M). T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, t_{dépôt} = 1h.

L'image MEB correspondante est présentée dans la Figure 56. Le cliché du dépôt obtenu sur platine dans des conditions expérimentales similaires est rappelé pour comparaison dans la Figure 57.

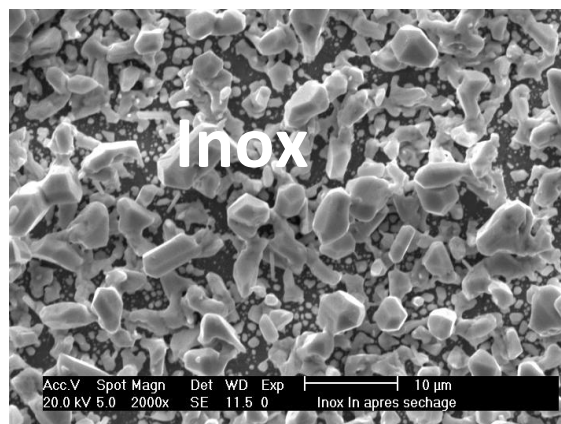


Figure 56: Image MEB d'un dépôt réalisé sur acier inox dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O ([In(III)] = 0,13 M), T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, (Q = -3,93 C), t_{épôt} = 1h.

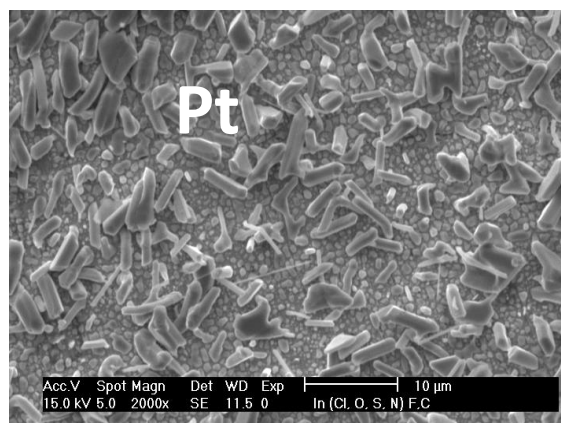


Figure 57: Image MEB d'un dépôt réalisé sur Pt dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O ([In(III)] = 0,0922 M), T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, (Q = -3,7 C), t_{dépôt} = 1h.

Le dépôt obtenu sur inox présente des grains plus gros que le dépôt obtenu sur platine. On observe également la présence de deux « couches » de grains : de petits grains au voisinage du substrat et une seconde couche de grains plus gros sur cette première couche. En revanche, le taux de recouvrement du substrat est plus faible que sur platine. La formation d'un alliage In-Pt peut être à l'origine d'un meilleur recouvrement sur substrat de platine.

L'analyse par DRX du dépôt obtenu en présence d'eau et d'oxygène révèle également la présence d'indium métallique déposé sur l'acier inox (Figure 58).

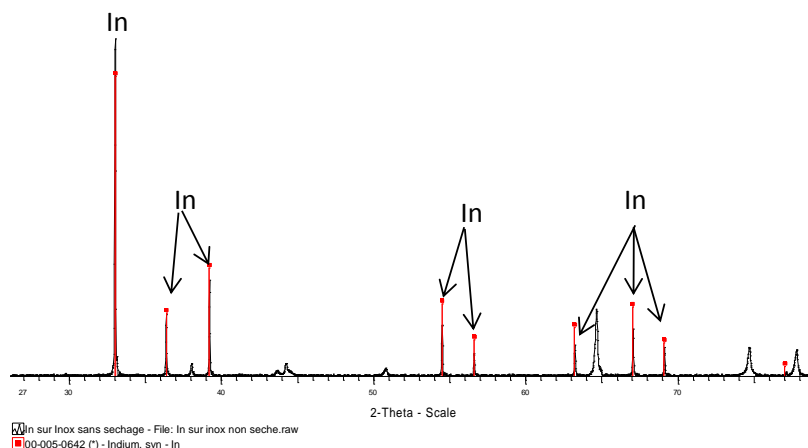


Figure 58 : Diagramme de diffraction d'un dépôt obtenu sur acier inoxydable en présence d'eau et d'oxygène. BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O, [In(III)] = 0,13 M. Teneur en eau : 8950 ppm, T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, t_{dépôt} = 1h.

L'image MEB correspondante est présentée dans la Figure 60. Le cliché MEB obtenu dans le RTIL sec est rappelé pour mémoire dans la Figure 59. Contrairement à ce qui avait été observé précédemment sur le substrat de platine, on observe en présence d'eau et d'oxygène des grains en forme d'aiguilles constituant un dépôt non couvrant. L'influence de l'eau et de l'oxygène sur le dépôt d'indium est donc plus marquée sur acier inox et conduit à des dépôts moins homogènes et moins compacts que sur platine.



Figure 59 : Image MEB d'un dépôt réalisé sur acier inox dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O [In(III)] = 0,13 M, T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, (Q = -3,93 C), t_{dépôt} = 1h.

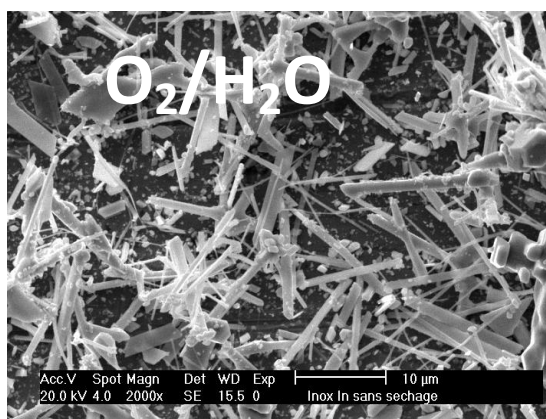


Figure 60 : Image MEB d'un dépôt réalisé sur acier inox dans le BEPipNTf₂ + InCl₃.4H₂O [In(III)] = 0,13 M, Teneur en eau : 8950 ppm, T = 60°C, E_{dépôt} = E_{pic}, (Q = -4,18 C), t_{dépôt} = 1h.

L'analyse EDS correspondante permet de vérifier l'absence de composés de type hydroxyde d'indium susceptibles de se former en présence d'eau et d'oxygène, et de confirmer la présence

d'indium métallique sur le substrat (Figure 61). Les signaux du fer et du chrome proviennent de l'acier inoxydable.

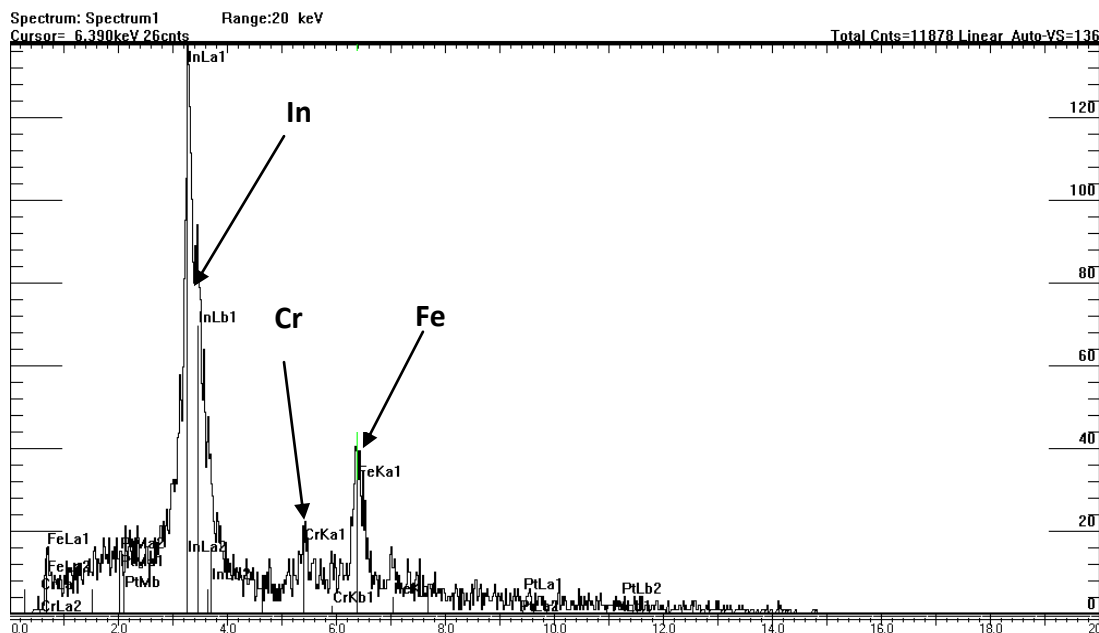


Figure 61 : Spectre EDS correspondant au dépôt présenté dans la Figure 60.

VI.4 Electrodeposition à la suite de l'extraction liquide/liquide de l'indium :

Afin d'étudier la faisabilité du procédé de récupération de l'indium par électrodeposition après la phase d'extraction liquide/liquide par le TOPO, des essais préliminaires ont été réalisés sur substrat platine avec les échantillons de liquide ionique dans lesquels l'indium a été extrait à partir d'une phase aqueuse. Nous avons pour cela sélectionné des échantillons obtenus après extraction caractérisés par un bon rendement d'extraction et/ou par un rapport $n_{\text{TOPO}_{\text{org}}}/n_{\text{In(III)}_{\text{aq}}}$ faible (cf Chap IV § IV.3.2.1 et IV.4). Les échantillons qui ont été choisis pour réaliser l'opération d'électrodeposition sont représentés dans le tableau 29 ci-dessous.

n TOPO_{org}/n In(III)_{aq} avant extraction	19,45	6	3
[HCl]	10 ⁻² M	10 ⁻² M	10 ⁻² M
Rendement d'extraction %	99%	84%	46%

Tableau 29: Echantillons testés pour les premiers essais d'électrodéposition : conditions expérimentales d'extraction liquide-liquide.

Un voltampérogramme caractéristique obtenu sur platine est donné ci-dessous (Figure 62).

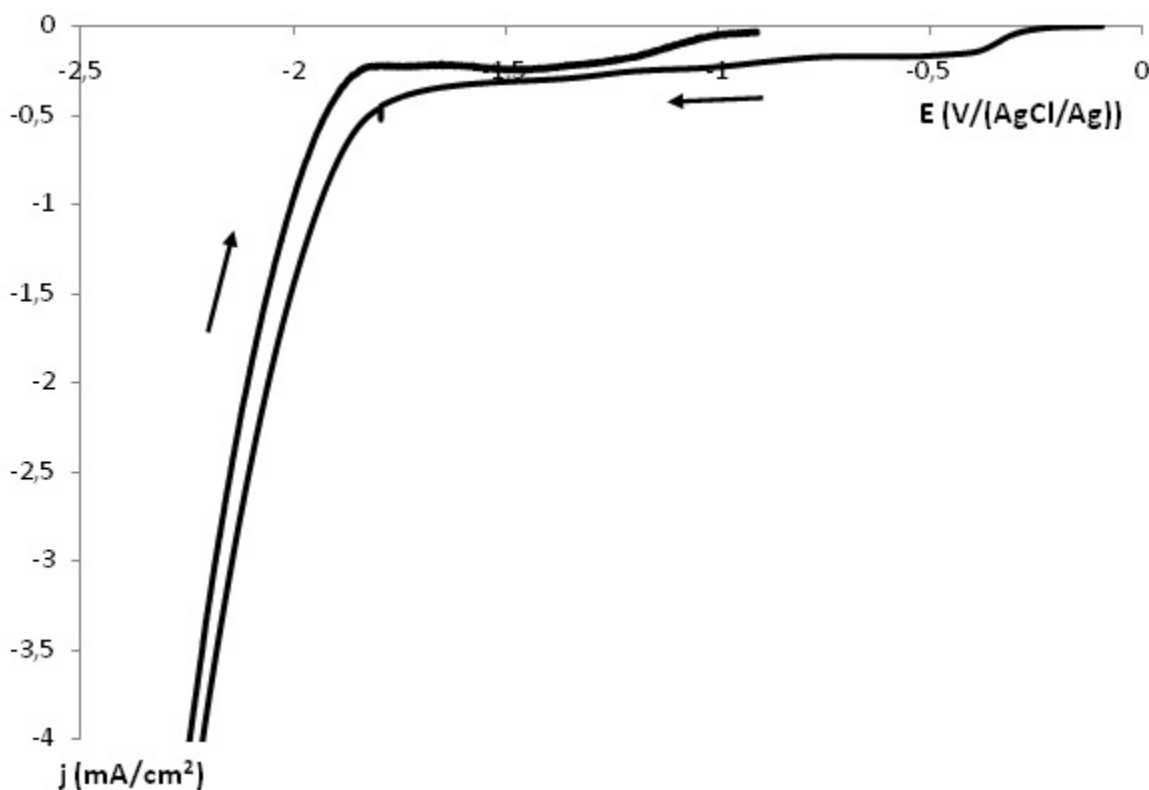


Figure 62: Voltampérogramme obtenu sur platine dans le BEPipNTf₂ après l'étape d'extraction L/L. Rapport molaire nTOPO/nIn(III)_{aq} = 19,45 ; Pt Ø = 0,5 cm, v = 5 mV.s⁻¹, T = 60°C.

Ce voltampérogramme est caractérisé par une vague cathodique d'étalant entre -0,27 V et -1,8 V vs (AgCl/Ag) environ, suivie par un mur de réduction vers -1,8 V vs (AgCl/Ag). D'après les

études précédentes (Chap V § V.3.1 et V.4), ces signaux pourraient correspondre à la réduction de différentes espèces : oxygène, eau, indium ou encore TOPO (Figures 40 et 45). La courbe obtenue ne permet donc pas de déterminer le potentiel ou la densité de courant à appliquer pour déposer l'indium.

Des essais de déposition potentiostatique et galvanostatique ont tout de même été réalisés avec les trois échantillons sélectionnés, pour des valeurs de potentiel correspondant, d'après les études précédentes, à la réduction de l'indium complexé par le TOPO (Chapitre 5, § V.4., Figure 45). Aucun dépôt n'a été observé sur l'électrode de platine avec l'échantillon pour un rapport $n\text{TOPO}_{\text{org}}/n\text{In}_{\text{aq avant ext}}$ de 19,45, quel que soit le potentiel appliqué entre -1,750 V et -2,500 V vs AgCl/Ag, bien qu'une densité de courant non négligeable ait été enregistrée :

$E_{\text{dépôt}}$ (V vs AgCl/Ag)	j_{moyen} (mA/cm ²)
-1,750	-0,156
-1,850	-0,162
-1,950	-0,179
-2,100	-0,510
-2,300	-0,830
-2,500	-2,68

Tableau 30 : Essais de dépôt potentiostatique sur Pt avec l'échantillon « 8' (Chambéry) ». Conditions expérimentales.

En revanche avec les échantillons dont le rapport molaire est de 6 et de 3 respectivement, l'application d'une densité de courant égale à -2 mA/cm² a conduit à la formation de dépôts gris clair dans les deux cas. Un exemple de courbe chronopotentiométrique enregistrée au cours du dépôt galvanostatique est donné dans la Figure 63.

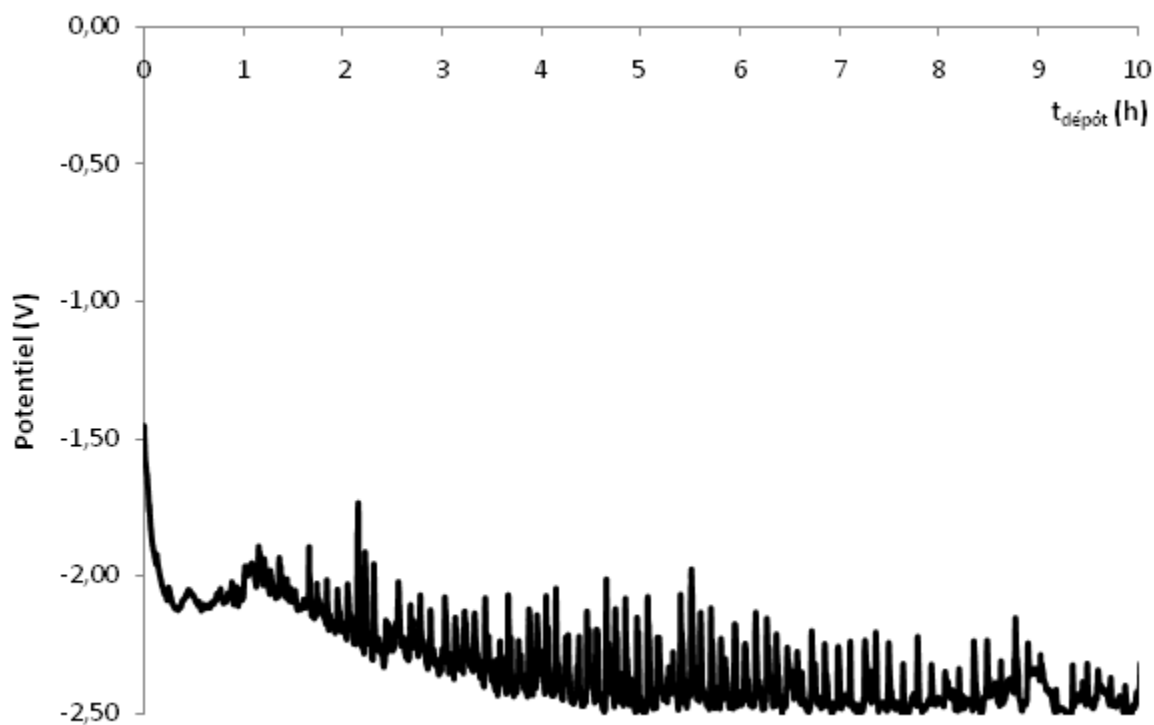


Figure 63: Courbe chronopotentiométrique obtenue sur plaque de platine dans l'échantillon yt050710_25.
 $j_{\text{dépôt}} = -2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ h}$.

Le potentiel enregistré au cours du dépôt, compris entre -1,5 et -2,5 V vs AgCl/Ag, se situe dans le mur de réduction de l'électrolyte (voir voltampérométrie cyclique Figure 62). L'image MEB correspondant au dépôt obtenu est représentée sur la figure 64.

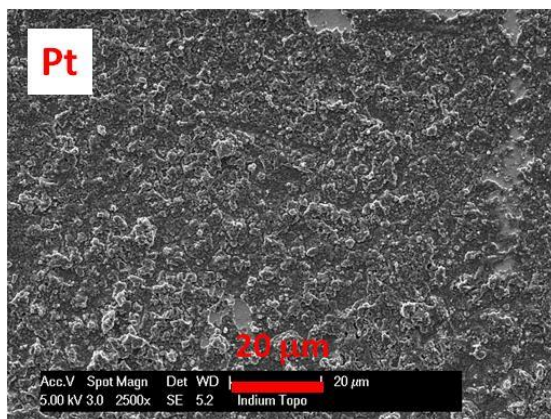
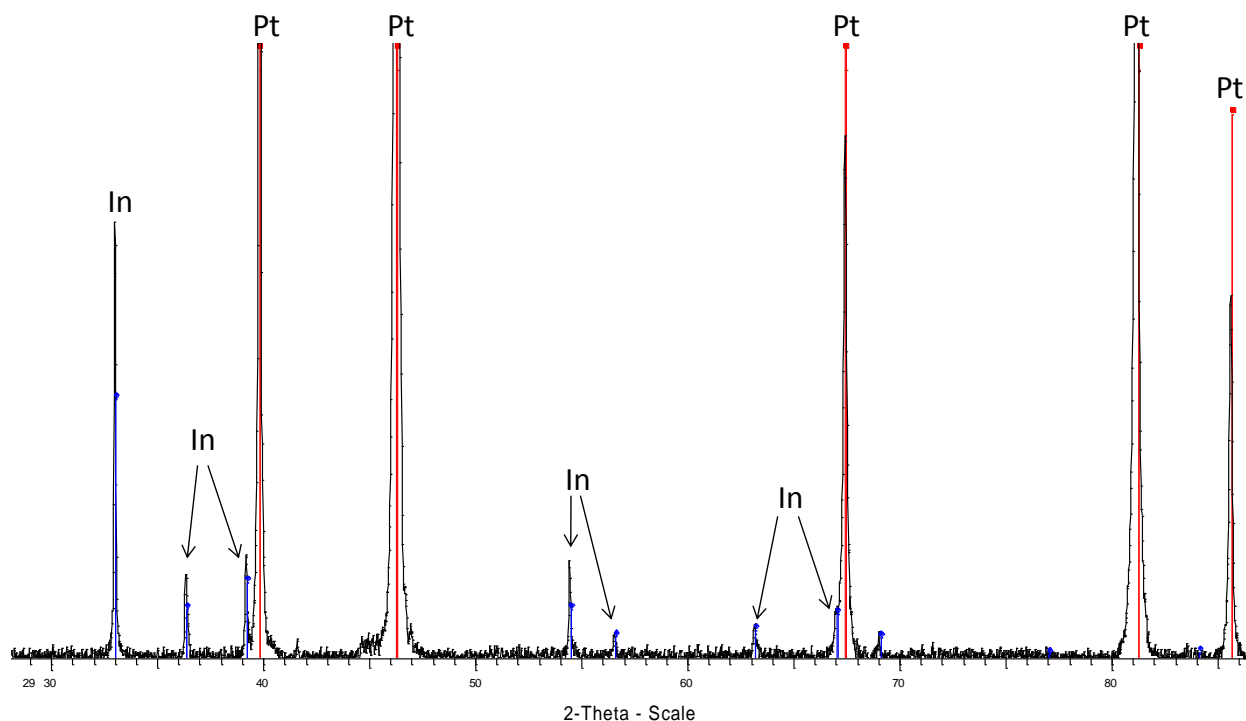


Figure 64: Image MEB du dépôt obtenu sur plaque de platine dans l'échantillon yt050710_25.

L'analyse des dépôts obtenus par DRX révèle la présence d'indium métallique. Un diffractogramme caractéristique des dépôts obtenus est donné dans la Figure 65.



**Figure 65: Diagramme de diffraction d'un dépôt obtenu sur platine après extraction liquide/liquide dans le BEPipNTf₂. Echantillon yt050710_25
j_{dépôt} = -2 mA/cm², t_{dépôt} = 10 h.**

On peut donc supposer qu'une concentration trop élevée en TOPO (rapport $n_{\text{TOPO}_{\text{org}}}/n_{\text{In}_{\text{aq}}}$ avant ext de 19,45) défavorise le procédé d'électrodéposition de l'indium. Ces résultats préliminaires seront à confirmer mais sont encourageants car ils démontrent la faisabilité de notre procédé d'extraction/électrodéposition.

Conclusion :

Au cours de cette étude, nous avons pu montrer qu'il est possible de récupérer de l'indium sous forme métallique par électrodéposition dans le BEPipNTf₂. L'influence d'espèces provenant de l'étape d'extraction liquide/liquide, telles que les ions chlorure, l'eau et l'oxygène et enfin

l'extractant, a été étudiée. La présence des ions chlorure influence la morphologie des dépôts et entraîne une diminution importante du rendement faradique. L'hypothèse d'une adsorption des cations du liquide ionique à forte surtension cathodique peut être avancée pour expliquer cette chute de rendement faradique, sur la base des travaux de R. Fukui *et coll.* [194].

L'influence de l'eau et de l'oxygène est plus complexe et semble dépendre de la nature du substrat. La présence d'eau et d'oxygène affecte en effet fortement la morphologie des dépôts obtenus sur acier inox, alors que les dépôts obtenus sur platine présentent des morphologies similaires avec et sans eau/oxygène.

Enfin, la faisabilité du dépôt d'indium métallique à la suite d'une étape d'extraction liquide/liquide a été démontrée. Ces résultats préliminaires devront être complétés par des études plus détaillées qui n'ont pas pu être réalisées dans le temps de la thèse : influence du rapport TOPO/In, rendement faradique de dépôt, potentiel/densité de courant imposé(e) etc...

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ces travaux de thèse nous avons pu constater que l'indium est rare, coûteux, stratégique, qu'il n'a pas vraiment de mine à lui et que les industries utilisant des technologies de pointe se l'arrachent. On le trouve dans l'espace, via navettes, satellites et missiles, dans les ordinateurs, les téléphones portables ou les écrans de télévision, dans les centrales nucléaires, les avions et leurs réacteurs, mais aussi dans les pointes de stylo et les bijoux. Ce métal entre ainsi dans la conception de bon nombre d'équipements utilisés non seulement au quotidien mais aussi dans d'autres applications de hautes technologies. De plus, dans les milieux gouvernementaux des pays développés, relayés abondamment par les médias, une inquiétude, voire une fébrilité s'est dégagée ces dernières années au sujet de l'approvisionnement en métaux rares. La crise de 2010 provoquée par la Chine vis-à-vis du Japon sur l'approvisionnement en terres rares par exemple, a placé cette question sur le plan politique et n'a fait qu'amplifier ces inquiétudes.

Face à cette croissance effrénée de la demande en indium, et aux enjeux à la fois socio-économiques et politiques potentiels qu'il représente, le recyclage de l'indium contenu dans les équipements en fin de vie reste la seule alternative pour remédier à des risques de pénuries. Au-delà de l'aspect économique et stratégique, le recyclage de l'indium peut permettre de préserver l'environnement en évitant ainsi l'exploitation à grande échelle des gisements de minerais contenant l'indium. Par ailleurs, la toxicité de l'indium justifie à elle seule le développement de procédés de traitement de déchets en contenant.

Les filières industrielles de récupération de ce métal à partir des e-déchets sont peu développées et elles n'existent que dans quelques pays comme le Japon, la Corée du Sud, et la Chine. De plus ces procédés de récupération de l'indium à partir d'e-déchets existants, sont peu respectueux de l'environnement car souvent énergivore. Parmi les procédés envisageables, le recyclage de l'indium par extraction liquide/liquide suivie de son électrodéposition in situ dans le liquide ionique apparaît comme un procédé prometteur ; il permet en effet de récupérer l'indium après extraction en s'affranchissant de l'étape de désextraction souvent difficile dans

liquides ioniques et génératrice d'un volume d'effluents complémentaires non négligeable en terme de protection de l'environnement.

Dans le cas de notre étude concernant la récupération de l'indium par extraction liquide-liquide suivie d'une électrodéposition, le BEPipNTf₂ s'est avéré le liquide ionique le plus adapté parmi ceux synthétisés du fait de sa bonne stabilité cathodique, de sa faible viscosité, de son caractère hydrophobe et peu hygroscopique.

Les manipulations d'extractions liquide-liquide ont permis de montrer que l'indium peut être efficacement extrait d'une phase aqueuse 10⁻² M en HCl par le TOPO dans le BEPipNTf₂.

Le système électrochimique In(III)/In(0) dans le BEPipNTf₂ a été détaillé en présence de chlorures, d'eau, d'oxygène et de TOPO, espèces présentes à l'issue de l'étape d'extraction liquide/liquide de l'In(III). Dans cette étude, nous avons pu montrer qu'il est possible d'électrodéposer de l'In(III) sous sa forme métallique dans le domaine de stabilité électrochimique du liquide ionique, ce qui est un point positif pour le procédé envisagé. Nous avons également mis en évidence que la non réversibilité de la déposition électrochimique d'indium métallique en présence de TOPO, ainsi que l'électroactivité de cet extractant dans le domaine de potentiel correspondant, portent à croire que la réduction du TOPO pourrait entraîner la présence d'impuretés organiques dans le dépôt d'indium et limiter la quantité de métal déposée. D'autres extractants non électroactifs sont donc envisagés pour les études à venir.

Ces résultats préliminaires devront être complétés par des études plus détaillées qui n'ont pas pu être réalisées dans le temps de la thèse : influence du rapport TOPO/In, rendement faradique de dépôt, potentiel/densité de courant imposé(e) etc.

CHAPITRE VII. PARTIE EXPERIMENTALE

VII.1. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES :

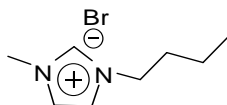
VII.1.1. Produits et solvants :

La 2,3-lutidine (98%), la 3,5-lutidine (98%), la 2,3,5-collidine (98%), la pyridine (99%), la 5-éthyl-2-méthylpyridine (98%), la 1-méthylpyrrolidine (98%), la 1-méthylpipéridine (99%), la 1-éthylpipéridine (99%), le 1-bromobutane (99%), le 1-bromooctane (99%), le 1-iodobutane (98%), le 1-chlorooctane (99%), l'acétonitrile (99%), l'acétate d'éthyle (99%), le diéther (99%), le cyclohexane (99%) ont été fournis par Acros Organics. Le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de potassium (KNTf_2 , 99%) et le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (LiNTf_2 , 99%) ont été fournis par Solvionic.

VII.1.2 Synthèse des liquides ioniques

VII.1.2.1. Synthèse de liquides ioniques à anion halogénure

Synthèse du bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMImBr) (tableau 15 entrée 1)



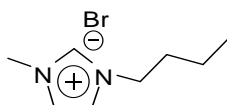
A 1,05 éq de 1-bromobutane (8,8751 g, $6,47 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL d'acétonitrile, 1 éq de 1-méthylimidazole (5,0223 g, $6,11 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon pendant 5 minutes puis porté à 83°C pendant 24 h. Le composé liquide marron obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 3 heures. On obtient 13,0772 g d'un composé liquide de couleur marron équivalents à un rendement de 96%.

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 9,91 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 7,44 (s, 1H); 4,22-4,17 (t, 2H, 6 Hz); 3,97 (s, 3H); 1,77-1,73 (m, 2H), 1,26-1,19 (m, 2H), 0,96-1,02 (t, 3H, 6 Hz).

$\text{RMN } ^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ/ppm): 136,73 (CH); 123,63 (CH); 122,04 (CH); 49,54 (CH_3); 36,52 (CH_2); 31,91 (CH_2); 19,19 (CH_2); 13,24 (CH_3).

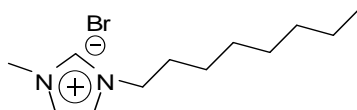
IRTF (cm^{-1}): 3429 ν (C-H aromatique), 3071, 2956, 2867 ν (C-H aliphatique), 1563 ν (C=C), 1455 (δ C-H) 1165 ν (N-C).

Synthèse du bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sans solvant (BMImBr) (tableau 15 entrée 2)



A 1 éq de 1-bromobutane (8,5697 g, $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol), 1 éq de 1-méthylimidazole (5,1026 g, $6,21 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon pendant 5 minutes puis porté à 83°C pendant 24 h. Le composé liquide marron obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéthyle éther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 3 heures. On obtient 13,1741 g d'un composé liquide de couleur marron équivalents à un rendement de 96%.

Synthèse du bromure de 1-méthyl-3-octylimidazolium (MOImBr) (tableau 15 entrée 3)



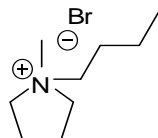
A 1,05 éq de 1-bromobutane (10,02 g ; $5,18 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL d'acétate d'éthyle, 1 éq de 1-méthylimidazole (4,30 g ; $5,23 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon pendant 5 minutes puis porté à 77°C pendant 24 heures. Le composé liquide de couleur marron obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéthyle éther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 3 heures. On a obtenu 11,37 g d'un composé liquide visqueux marron équivalent à un rendement de 81%.

^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz, δ /ppm): 10,09 (s, 1H); 7,57 (s, 1H); 7,40 (s, 1H); 4,27-4,23 (t, 2H, 6 Hz); 4,05 (s, 3H); 1,86-1,81 (m, 2H), 1,25-1,18 (m, 10H), 0,81-0,77 (t, 3H, 6 Hz).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz, δ /ppm) : 137,05 (1 CH); 123,63 (CH); 121,85 (CH); 49,97 (CH_3); 36,61 (CH_2); 31,49 (CH_2); 30,14 (CH_2); 28,84 (CH_2); 28,77 (CH_2); 26,07 (CH_2); 22,39 (CH_2); 13,89 (CH_3).

IRTF (cm⁻¹): 3413 ν (C-H aromatique), 3071, 2928, 2851 ν (C-H aliphatique), 1557 ν (C=C), 1165 ν (N-C).

Synthèse du bromure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (BMPyrroBr) (tableau 16 entrée 1)

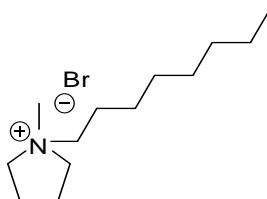


A 1 éq de 1-bromobutane (9,33 g, $6,8 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'acétate d'éthyle, 1,4 éq de 1-méthylpyrrolidine (8,69 g, $1,02 \cdot 10^{-1}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon pendant 5 minutes puis porté à 77°C pendant 24 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante et un solide précipite. Le précipité blanc est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéthyl éther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 2 h pour donner 16,5022 g d'une poudre blanche équivalents à un rendement de 94%.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm): 3,79-3,89 (m, 4H); 3,59-3,68 (m, 2H); 3,27 (s, 3H); 1,71-1,82 (m, 2H); 1,39-1,51 (sextuplet, 7,35 Hz); 0,96-1,02 (m, 3H).

IRTF (cm⁻¹): 2961, 2937, 2874 ν (C-H aliphatique); 1460, 1433 δ (C-H); 1378 ν (C-N).

Synthèse du bromure de 1-octyl-1-méthylpyrrolidinium (MOPyrroBr) (tableau 16 entrée 2)



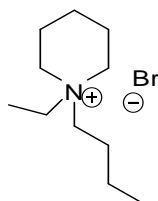
A 1 éq de 1-bromooctane (10,64 g, $5,5 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'acétate d'éthyle, 1,3 éq de 1-méthylpyrrolidine (6,36 g, $7,46 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 77°C pendant 24h. La solution est refroidie à température ambiante et un solide précipite. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et du diéthyl éther (2x50 mL) puis séché sous vide pendant 2h. 14,446 g d'une poudre blanche sont obtenus équivalents à un rendement de 94%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 3,84-3,91 (m, 4H); 3,63-3,69 (m, 2H); 3,08 (s, 3H); 2,31 (s, 4H); 1,72-1,78 (m, 2H); 1,27-1,37 (m, 10H); 0,86-0,90 (t, 3H, 7 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ/ppm) : 22,06 (2CH_2); 22,94 (CH_2); 24,49 (CH_2); 26,80 (CH_2); 29,39 (CH_2); 29,57 (CH_2); 32,01 (CH_2); 64,54 (2CH_2); 64,81 (2CH_2); 14,43 (CH_3); 49,08 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2955, 2919, 2852 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1454 $\delta(\text{C-H})$.

Synthèse du bromure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipBr) (tableau 16 entrée 3)



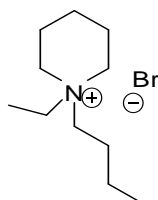
A 1,4 éq de 1-bromobutane (8,66 g, $6,31 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'acétonitrile, 1 éq de 1-éthylpipéridine (5,06 g, $4,46 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Ce mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 83°C pendant 24 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante et un solide marron clair précipite. Le précipité obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et du diéther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 2h. 10,23 g d'une poudre blanche sont obtenus équivalents à un rendement de 91%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 0,93 (t, 3H, 7,35 Hz) ; 1,29 (t, 3H, 7,32 Hz) ; 1,39 (m, 2H) ; 1,60 (m, 2H) ; 1,78 (m, 6H) ; 3,38 (t, 2H) ; 3,58 (m, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 7,60 (CH_3); 13,69 (CH_3); 19,78 (CH_2); 19,90 (2CH_2); 20,70 (CH_2); 23,48 (CH_2); 53,82 (CH_2); 57,55 (CH_2); 58,63 (2CH_2).

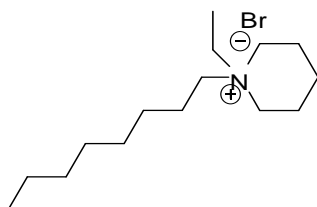
IRTF (cm^{-1}): 2954, 2946, 2931, 2875 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1485, 1471, 1460, 1439 $\delta(\text{C-H})$, 1365 $\nu(\text{C-N})$.

Synthèse du bromure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipBr) (2) (tableau 16 entrée 4)



1,43 éq de 1-bromobutane (16,60 g, $1,21 \cdot 10^{-1}$ mol) et 1 éq de 1-éthylpipéridine (9,56 g, $8,44 \cdot 10^{-2}$ mol) sont mélangés sans solvant sous agitation magnétique. Ce mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 70°C pendant 24 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante et un solide marron clair précipite. Le précipité obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x30 mL), du cyclohexane (1x30 mL) et du diéthyl éther (2x30 mL), puis séché sous vide pendant 2h. 2,77 g d'une poudre blanche sont obtenus équivalents à un rendement de 13%.

Synthèse du bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipBr) (tableau 16 entrée 5)



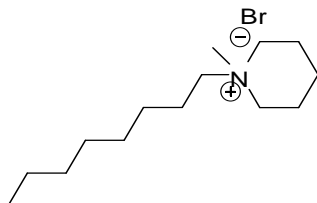
A 1 éq de 1-bromooctane (10,23 g, $5,29 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'acétonitrile, 1,3 éq de 1-éthylpipéridine (8,26 g, $7,29 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 78°C 24 h. Le solvant est éliminé par évaporation puis le composé obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéthyléther (2x50 mL). Le solide jaune clair obtenu est alors séché sous vide pendant 2h pour donner 15,37 g d'une poudre équivalents à un rendement de 94%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H, 6,42 Hz), 1,28-1,38 (m, 13H), 1,64-1,69 (m, 2H), 1,85-1,89 (m, 6H), 3,39-3,45 (m, 2H), 3,63-3,78 (m, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz, δ/ppm) : 20,34 (3 CH_2), 21,99-31,99 (6 CH_2), 57,79-59,70 (4 CH_2), 7,97 (CH_3), 14,42 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2924, 2875, 2854 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1485, 1464 $\delta(\text{C-H})$, 1368 $\nu(\text{C-N})$.

Synthèse du bromure de 1-octyl-1-méthylpipéridinium (MOPipBr) (tableau 16 entrée 6)



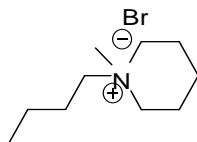
A 1 éq de 1-bromooctane (10,37 g, $5,36 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'éthyle acetate, 1,3 éq de 1-éthylpipéridine (7,17 g, $7,22 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 80°C pendant 24 h. Le précipité jaune clair formé est filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et du diéthyl éther (2x50 mL), puis séché sous vide pendant 2h pour donner 10,5 g d'une poudre blanche équivalents à rendement de 67%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 3,84-3,80 (m, 2H), 3,65-3,60 (m, 4H) ; 3,35 (s, 3H); 1,92-1,84 (m, 8H); 1,37-1,25 (m, 10H); 0,90-0,85 (m, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 14,29 (CH_3); 20,49 (2CH_2); 20,94 (CH_2); 22,31 (CH_2); 22,80 (CH_2); 26,64 (CH_2); 29,28 (CH_2); 29,46 (CH_2); 31,87(CH_2); 48,68 (CH_3); 61,09 (2CH_2); 63,20 (CH_2).

IRTF (cm^{-1}): 2921, 2852 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1464 $\delta(\text{C-H})$.

Synthèse du bromure de 1-butyl-1-méthylpipéridinium (BMPipBr) (tableau 16 entrée 7)

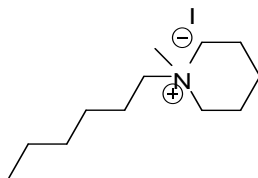


A 1,02 éq de 1-bromobutane (7,0519 g, $5,14 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL d'acétonitrile, 1 éq de 1-méthylpipéridine (5,2218 g, $5,26 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 83°C pendant 24 h. Le mélange est refroidi à température ambiante et un solide précipite. Le précipité blanc est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéthyle éther (1x50 mL) puis séché sous vide pendant 3 h pour donner 11,4603 g d'une poudre blanche équivalents à rendement de 94%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 3,85-3,83 (m, 4H); 3,69-3,64 (m, 2H); 3,30 (s, 3H); 2,30 (m, 4H); 1,79-1,73 (m, 4H); 1,49-1,41 (m, 2H); 1,01-0,96 (t, 3H, 9 Hz).

IRTF (cm^{-1}): 2997, 2960, 2938, 2871 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1459 $\delta(\text{C-H})$.

Synthèse du iodure de 1-hexyl-1-méthylpipéridinium (HMPiI) (tableau 16 entrée 8)

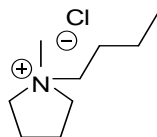


A 1 éq de 1-iodohexane (6,0115 g, $2,83 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL d'acétonitrile, 1 éq de 1-méthylpipéridine (2,88 g, $2,90 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 80°C pendant 24h. Le précipité formé est filtré, lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (1x50 mL) et pour finir avec du diéther (2x50 mL). Le solide jaune obtenu est séché sous vide pendant 2h pour donner 7,6153 g d'une poudre jaune équivalents à un rendement de 86%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 3,79-3,73 (m, 2H) ; 3,66-3,59 (m, 4H) ; 3,33 (s, 3H); 1,95-1,85 (m, 4H); 1,76-1,71 (m, 4H); 1,42-1,32 (m, 6H); 0,92-0,87 (m, 3H).

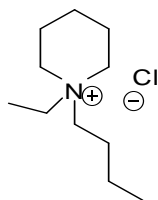
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 14,32 (CH_3); 20,62 (2CH_2); 21,01 (CH_2); 22,42 (CH_2); 22,79 (CH_2); 26,35 (CH_2); 31,69 (CH_2); 48,96 (CH_3); 61,50 (2CH_2); 63,87 (CH_2).

Synthèse du chlorure de 1-méthyl-1-butylpyrrolidinium (BMPyrroCl) (tableau 17 entrée 1)



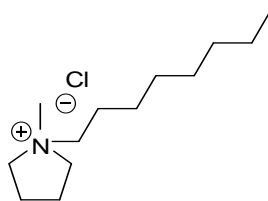
A 1,5 éq de 1-chlorobutane (8,85 g ; $9,56 \cdot 10^{-2}$ mol), 1 éq de 1-méthylpyrrolidine (5,33 g ; $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 75°C. Après 24 heures de réaction, le précipité blanc formé est séché par évaporation puis lavé avec du cyclohexane (1x30 mL), de l'acétate d'éthyle (1x30 mL) et du diéther (1x30 mL). Le solide obtenu est alors séché sous vide pendant 2 heures pour donner 1,70 g d'une poudre blanche équivalent à un rendement de 10%.

Synthèse du chlorure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipCl) (tableau 17 entrée 2)



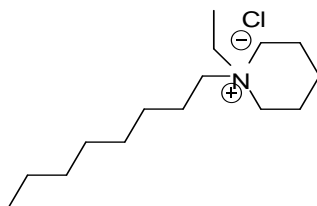
A 1,29 éq de 1-chlorobutane (3,26 g, $3,52 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL d'éthyl acétate, 1 éq de 1-éthylpipéridine (3,08 g, $2,27 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Ce mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 77°C pendant 24 heures. Le solvant est évaporé pour donner des traces d'un solide qui sont lavées avec 10 mL d'acétate d'éthyle. 0,233 g d'un composé solide blanc qui n'a pas été analysé a été obtenu, équivalent à un rendement de 5%.

Synthèse du chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium (MOPyrroCl) (1) (tableau 17 entrée 3)



A 1 éq de 1-chlorooctane (5,98 g, $4 \cdot 10^{-2}$ mol), 2,4 éq de 1-méthylpyrrolidine (8,39 g, $9,85 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 80°C 72 h. La solution est séchée par évaporation et le composé obtenu est lavé avec du cyclohexane (3x50 mL) et séché sous vide pendant 2 h pour donner 1,218 d'un solide jaune équivalent à un rendement de 12%.

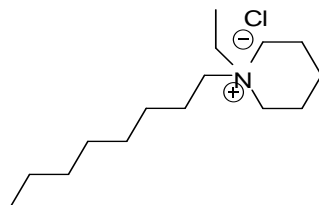
Synthèse du chlorure de 1-octyl-1-éthylpipéridinium (EOPipCl) (tableau 17 entrée 4)



A 1 éq de 1-chlorooctane (7,30 g ; $4,9 \cdot 10^{-2}$ mol), 1 éq de 1-méthylpipéridine (5,52 g ; $4,8 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à

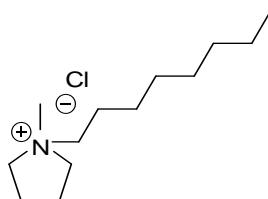
100°C. Après 72 heures de réaction, un composé marron foncé et, très visqueux, est obtenu. Le produit étant dégradé, il n'a pas été analysé et le rendement de la réaction n'a pas été évalué.

Synthèse du chlorure de 1-octyl-1-éthylpipéridinium (EOPipCl) (2) (tableau 17 entrée 5)



A 1,15 éq de 1-chlorooctane (8,32 g ; $5,59 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 30 mL d'acétonitrile, 1 éq de la 1-éthylpipéridine (5,54 g ; $4,89 \cdot 10^{-2}$ mol) est ajouté. Le mélange est placé sous flux d'argon puis est porté à 80°C. Après 48 heures de réaction, on obtient un composé liquide rouge. Le mélange est extrait par un mélange ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) (50 :50). Après évaporation de la phase aqueuse, un composé marron foncé et très visqueux est obtenu. Le produit étant dégradé, il n'a pas été analysé et le rendement de la réaction n'a pas été évalué.

Synthèse du chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium (MOPyrroCl) (Micro-ondes 1)

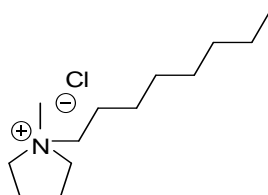


Dans un réacteur résistant à la pression, 1 éq de 1-méthylpyrrolidine (5,95g, 70 mmol), et 0,96 éq de 1-chlorooctane (10,01g, 67,3 mmol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est irradié par les micro-ondes sous forte agitation magnétique. La température de réaction est portée de la température ambiante à 140 ° C à une puissance de 500 W pendant 5 minutes, puis maintenue à 140 ° C pendant 115 minutes à 450 W. Le produit jaune obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 x 30 mL), du cyclohexane (3 x 30 mL) et de l'éther (3 x 30 mL) et séché sous vide pendant 3 heures. On obtient 5,318 g d'un solide jaune équivalent à un rendement de 32%. RMN¹H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 0,81 (m, 3H), 1,23 (m, 10H), 1,70 (m, 2H), 2,24 (m, 4H), 3,25 (s, 3H), 3,55 (m, 2H), 3,71 (m, 4H).

RMN¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm): 63,98 (2 CH₂); 63,82 (CH₂); 48,17 (CH₃); 31,28 (CH₂); 28,81 (2 CH₂); 28,67 (CH₂); 26,11 (CH₂); 23,75 (CH₂); 22,20 (2 CH₂); 21,35 (CH₂); 13,72 (CH₃).

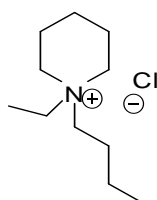
IRTF : 2957, 2924, 2850 v(C-H aliphatique), 1468 δ (C-H).

Synthèse du chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium (MOPyrroCl) (Micro-ondes 2)



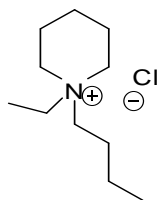
Dans un réacteur résistant à la pression, 0,93 éq de 1-méthylpyrrolidine (5,443 g, 64 mmol), et 1 éq de 1-chlorooctane (10,186 g, 68,5 mmol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est irradié par les micro-ondes sous forte agitation magnétique. La température de réaction est portée de la température ambiante à 130 ° C à une puissance de 400 W pendant 5 minutes, puis maintenue à 130 ° C pendant 170 minutes à 300 W. Le produit jaune obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3 x 30 mL), du cyclohexane (3 x 30 mL) et de l'éther (3 x 30 mL) et séché sous vide pendant 3 heures. 4,903 g du composé recherché sont obtenus équivalent à un rendement de 32%.

Synthèse du chlorure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipCl) (Micro-ondes 1)



1,53 éq de 1-chlorobutane (3,79 g, $4 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de la 1-éthylpipéridine (3,05 g, $2,69 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est irradié par les micro-ondes sous forte agitation magnétique. La température de réaction est portée de la température ambiante à 90 ° C à une puissance de 300 W pendant 5 minutes, puis maintenue à 90 °C pendant 45 minutes à 200 W. Le mélange obtenu est évaporé au rotavapor, mais aucun produit n'est obtenu.

Synthèse du chlorure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEpipCl) (Micro-ondes 2)



1,5 éq de 1-chlorobutane (2,08 g, $2,25 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de la 1-éthylpipéridine (1,69 g, $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est irradié par les micro-ondes sous forte agitation magnétique. La température de réaction est portée de la température ambiante à 85 ° C à une puissance de 300 W pendant 5 minutes, puis maintenue à 85 °C pendant 15 minutes à 200 W. Le mélange obtenu est évaporé au rotavapor, mais aucun produit n'est obtenu.

Synthèse du bromure de 1-butyl-2, 3-lutidinium (B-2,3-LutBr)

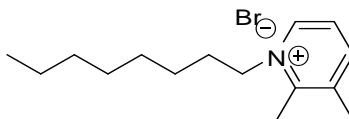
A 20 mL d'acétonitrile, 1,22 éq de 1-bromobutane (12,5 mL, $11 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de 2,3-lutidine (10,5 mL, $9 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon 5 à 10 minutes, puis il est porté à 70°C pendant 48h. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et après 30 min d'agitation magnétique, un solide blanc précipite. Le solvant est alors éliminé par évaporation, puis le composé blanc est lavé avec l'acétate d'éthyle (4x50 mL) puis séché sous vide pendant 2h. 16,91g d'un solide blanc sont obtenus équivalent à un rendement de 77%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 9,46-9,48 (d, 1H, 8Hz) ; 8,21-8,23 (d, 1H, 8Hz) ; 7,83-7,79 (t, 1H, 8Hz) ; 4,91-4,87 (t, 2H, 8Hz) ; 2,83 (s, 3H) ; 2,53 (s, 3H) ; 1,86 (m, 2H) ; 1,45-1,47 (m, 2H) ; 0,93 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 153,43 (1C); 145,78 (CH); 144,69 (CH); 138,80 (C); 125,49 (CH); 59,22 (CH_2); 32,70 (CH_2); 20,49 (CH_2); 19,67 (CH_3); 17,52 (CH_3); 13,74 (CH_3).

IRTF (cm⁻¹): 2993 ν (C-H aromatique), 2954, 2927, 2871 ν (C-H aliphatique), 1626 ν (C=N), 1503 ν (C=C), 1455 δ (C-H).

Synthèse du bromure de 1-octyl-2,3-lutidinium (O-2,3-LutBr)



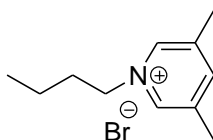
A 40 mL d'acétonitrile, 1,30 éq de 1-bromooctane (20 mL, $11,49 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de la 2,3-lutidine (10 mL, $8,81 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon 5 à 10 minutes, puis il est porté à 70°C pendant 48h. La solution est ensuite refroidie à température ambiante ; après 30 min d'agitation magnétique, un solide blanc précipite. Le solvant est éliminé par évaporation, puis le composé blanc est lavé avec de l'acétate d'éthyle (3x50 mL), du cyclohexane (2x50 mL) et du diéthyl éther (3x50 mL). Le composé est ensuite filtré puis séché sous vide pendant 2H. On obtient 21,68 g d' un solide blanc équivalents à un rendement de 81%.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm) : 9,49-9,50 (d, 1H, 4Hz) ; 8,19-8,21 (d, 1H, 8 Hz) ; 7,82-7,86 (t, 1H, 8 Hz) ; 4,90-4,94 (t, 2H, 8Hz) ; 2,84 (s, 3H) ; 2,55 (s, 3H) ; 1,90-1,92 (m, 2H) ; 1,44 (m, 2H) ; 1,22 (m, 8H) ; 0,84 (t, 3H, 8 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm) : 153,38 (C); 145,76 (CH); 144,90 (CH); 138,73 (C); 125,59 (CH); 59,56 (CH₂); 31,82 (CH₂); 30,96 (CH₂); 29,27 (CH₂); 29,16 (CH₂); 26,43 (CH₂); 22,72 (CH₂); 20,53 (CH₂); 17,51 (CH₃); 14,20 (CH₃).

IRTF (cm⁻¹): 3014, 3000 ν (C-H aromatique), 2954, 2920, 2852 ν (C-H aliphatique), 1613 ν (C=N), 1509 ν (C=C), 1468 δ (C-H).

Synthèse du bromure de 1-butyl-3,5-lutidinium (B-3,5-LutBr)



A 20 mL d'acétonitrile, 1,48 éq de 1-bromobutane (14 mL, $12,97 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de 3,5-lutidine (10 mL, $8,76 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux

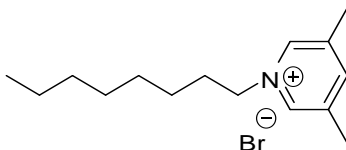
d'argon puis porté à 83°C pendant 24h. Le solide est lavé avec du cyclohexane (3x50 mL), du diéther (3x50 mL) et de l'acétate d'éthyle (3x50 mL). Le solide est filtré puis séché sous vide pendant 2h pour donner 18,23 g d'une poudre blanche équivalents à un rendement de 85%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 9,22 (s, 2H) ; 7,99 (s, 1H) ; 4,87-4,91 (t, 1H, 8Hz) ; 2,58 (s, 6H) ; 1,99-2,03 (m, 2H) ; 1,43-1,38 (m, 2H) ; 0,93-0,96 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 146,25 (2CH); 142,08 (CH); 139,02 (2C); 61,53 (CH_2); 34,03 (CH_2); 19,60 (CH_2); 18,72 (2CH_3); 13,75 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2993 $\nu(\text{C-H aromatic})$, 2954, 2927, 2871 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1629 $\nu(\text{C=N})$, 1503 $\nu(\text{C=C})$, 1455 $\delta(\text{C-H})$.

Synthèse du bromure de 1-octyl-3,5-lutidinium (O-3,5-LutBr)



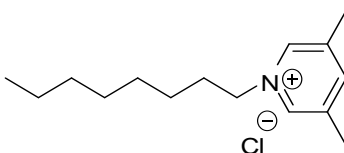
A 40 mL d'acétonitrile, 1,31 éq de 1-bromo-octane (20 mL, $11,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) et 1 éq de 3,5-lutidine (10 mL, $8,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) sont ajoutés sous agitations magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon puis porté à 70°C pendant 48h. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Au bout d'une heure environ, un solide blanc précipite. Le solide est alors lavé avec du cyclohexane (3x50 mL), du diéther (3x50 mL) et de l'acétate d'éthyle (3x50 mL) puis filtré et séché sous vide pendant 2h pour donner 21,30 g d'une poudre blanche équivalents à un rendement de 80%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 9,20 (s, 2H) ; 7,99 (s, 1H) ; 4,85-4,88 (t, 1H, 8Hz) ; 2,57 (s, 6H) ; 1,98-2,02 (m, 2H) ; 1,20-1,31 (m, 10H) ; 0,82 (t, 3H, 8 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 146,26 (2CH); 142,03 (CH); 138,97 (2C); 61,73 (CH_2); 32,14 (CH_2); 31,83 (CH_2); 29,15 (2CH_2); 26,25 (CH_2); 22,71 (CH_2); 18,70 (2CH_3); 14,20 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2997 $\nu(\text{C-H aromatic})$, 2920, 2853 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1629 ($\nu(\text{C=N})$), 1604, 1500 $\nu(\text{C=C})$, 1467 $\delta(\text{C-H})$.

Synthèse du chlorure de 1-octyl-3,5-lutidinium (O-3,5-LutCl)

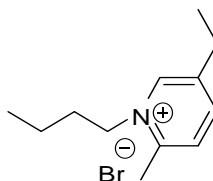


A 20 mL d'acétonitrile, 1,23 éq de 1-chlorooctane (8,77g, $5,89 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de 3,5 lutidine (5,13g, $4,78 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon quelques minutes puis porté à 100°C pendant 48h. La manipulation solution est ensuite refroidie à température ambiante. Deux phases se forment ; la moins dense est éliminée par évaporation et la plus dense est lavée avec un mélange dichlorométhane/eau (50/50). Après évaporation de la phase organique et 1 h de séchage sous vide, 2,55 g d'un composé solide sont obtenus équivalents à un rendement 20%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ /ppm) : 9,22 (s, 2H) ; 7,96 (s, 1H) ; 4,86-4,90 (t, 2H, 8Hz) ; 2,57 (s, 6H) ; 1,97-2,01 (m, 2H) ; 1,19-1,30 (m, 10H) ; 0,82 (t, 3H, 8 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ /ppm) : 146,05 (2CH); 142,20 (CH); 138,98 (2C); 61,83 (CH_2); 32,18 (CH_2); 31,83 (CH_2); 29,15 (2 CH_2); 26,28 (CH_2); 22,71 (CH_2); 18,72 (2 CH_3); 14,19 (CH_3).

Synthèse du bromure de 1-butyl-5-éthyl-2-méthylpyridinium (B-5E-2M-PyrBr)

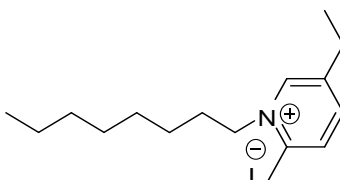


A 20 mL d'acétate d'éthyle, 1,58 éq de 1-bromobutane (13mL, $12,05 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de 5-éthyl-2-méthylpyridine (10mL, $7,58 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon, puis porté à 70°C 48h. La solution est alors refroidie à température ambiante, le solvant est évaporé et la solution couleur marron obtenue est lavée avec de l'acétate d'éthyle (3×50 mL) et placée sous vide pour donner un composé marron liquide et très visqueux. Le liquide visqueux est alors lavé avec un mélange dichlorométhane/eau (50/50) pour donner après évaporation du solvant et séchage sous vide 2,05 g d'un composé marron équivalents à un rendement de 10%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 9,54 (s, 1H) ; 8,14-8,16 (d, 1H, 8Hz) ; 7,89-7,87 (d, 1H, 8Hz) ; 4,88-4,84 (t, 2H, 8Hz) ; 2,89 (m, 5H) ; 1,88-1,92 (m, 2H) ; 1,47-1,51 (m, 2H) ; 1,33 (t, 3H, 8Hz) ; 0,97 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 151,33 (C); 145,67 (CH); 144,69 (CH); 143,25 (C); 129,96 (CH); 58,24 (CH_2); 32,95 (CH_2); 25,62 (CH_2); 20,30 (CH_2); 19,80 (CH_3); 14,65 (CH_3); 13,81 (CH_3).

Synthèse de l'iodure de 1-octyl-5-éthyl-2-méthylpyridinium (O-5E-2M-Pyrl)



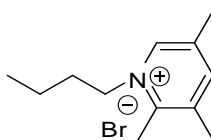
A 20 mL d'acétonitrile, 1,07 éq 1-iodooctane (12,80g, $5,33 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de 5-éthyl-2-méthylpyridine (6 g, $4,95 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est placé sous flux d'argon, puis porté à 40°C pendant 48h. La solution est refroidie à température ambiante, puis l'acétonitrile est évaporé pour donner un solide qui est ensuite lavé avec du diéthyl éther (3×50 mL). Le solide est filtré puis séché sous vide. On obtient 9,05 g d'un solide jaune très clair équivalents à un rendement de 50%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 9,36 (s, 1H) ; 8,15-8,17 (d, 1H, 8Hz) ; 7,84-7,86 (d, 1H, 8Hz) ; 4,78-4,82 (t, 2H, 8Hz) ; 2,90-2,95 (m, 5H) ; 1,90-1,97 (m, 2H) ; 1,43-1,51 (m, 2H) ; 1,36 (m, 3H) ; 0,86 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 151,36 (C); 145,26 (CH); 144,86 (CH); 143,31 (C); 130,07 (CH); 58,71 (CH_2); 31,85 (CH_2); 31,03 (CH_2); 29,26 et 29,19 (2 CH_3); 25,66 (CH_2); 22,75 (CH_2); 20,67 (CH_3); 14,70 (CH_3); 14,24 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2921, 2855 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1628 $\nu(\text{C=N})$, 1507 $\nu(\text{C=C})$, 1457, 1379 $\delta(\text{C-H})$, 1272 $\nu(\text{C-N})$, 1023, 884, 771.

Synthèse du bromure de 1-butyl-collidinium (BCollBr)



A 20 mL d'acétonitrile, 1,44 éq de 1-bromobutane (7,62 g, $5,56 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de collidine (4,655 g, $3,84 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange placé sous flux d'argon quelques minutes puis porté à 70°C pendant 24h, la solution est refroidie à température ambiante et un solide précipite. Le précipité est lavé avec du cyclohexane (2×30 mL), du diéthyl éther (3×30 mL) et de l'acétate d'éthyle (3×30 mL). Le solide est filtré puis séché sous vide pendant 3 h pour donner 8,40 g d'une poudre blanche équivalents à un rendement de 84%.

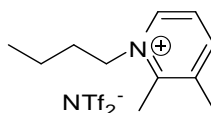
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ /ppm) : 9,42 (s, 1H) ; 7,95 (s, 1H) ; 4,87-4,83 (t, 2H, 8Hz) ; 2,76 (s, 3H) ; 2,49-2,50 (m, 6H) ; 1,87 (m, 2H) ; 1,51-1,45 (sextuplet, 3H, 8Hz) ; 0,95 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ /ppm) : 150,21 (C) ; 146,55 (CH) ; 144,15 (CH) ; 137,91 (C) ; 136,26 (C) ; 58,99 (CH_2) ; 32,81 (CH_2) ; 20,35 (CH_2) ; 19,76 (CH_3) ; 18,10 (CH_3) ; 16,91 (CH_3) ; 13,78 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3045 ν (C-H aromatique), 2954, 2914, 2869 ν (C-H aliphatique), 1626 ν (C=N).

VII.1.2.2. Synthèse de liquides ioniques de deuxième génération par métathèse

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-2,3-lutidinium (B-2,3-LutNTf₂)



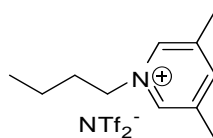
A 1 éq de bromure de 1-butyl-2,3 lutidinium (3g, $12,29 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 50 mL d'eau 1,14 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de potassium (4,51g, $14,13 \cdot 10^{-3}$ mol) sont ajoutés sous agitation magnétique ; 2 phases distinctes sont formées. Après 24h d'agitation magnétique, 100 mL d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée (3x50 mL) avec de l'eau distillée afin d'en extraire les traces de KBr, évaporée puis séchée sous vide pour donner 4,31 g d'un liquide jaune transparent équivalents à un rendement de 79%.

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz, δ /ppm) : 8,85 (d, 1H, 4Hz) ; 8,34 (d, 1H, 8Hz) ; 7,85 (t, 1H, 8Hz) ; 4,62 (t, 2H, 8Hz) ; 2,75 (s, 3H) ; 2,50 (s, 3H) ; 1,84 (m, 2H) ; 1,39 (m, 2H) ; 0,95 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ /ppm) : 154,69 (C); 145,49 (CH); 143,44 (CH); 139,01 (C); 124,81 (CH); 124,64-115,04 (q, NTf_2 , 1280 Hz); 58,38 (CH_2); 31,81 (CH_2); 19,56 (CH_2); 19,28 (CH_3); 16,67 (CH_3); 13,57 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3078 $\nu(\text{C-H aromatic})$, 2966, 2939, 2882 $\nu(\text{C-H aliphatique})$, 1635, 1610 $\nu(\text{C=C})$, 1499 $\delta(\text{C-H})$, 1347 $\nu_a(\text{SO}_2)$, 1177 $\nu(\text{CF}_3)$, 1133 $\nu_s(\text{SO}_2)$, 1052 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-3,5-lutidinium (B-3,5-LutNTf $_2$)



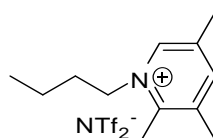
1 éq de bromo-1-butyl-3,5-lutidine (3g, $12,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et 1,13 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de potassium (4,46g, $13,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées pour former deux phases distinctes. Après 24h d'agitation magnétique, 100 mL d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50) sont ajoutés. La phase organique est extraite, évaporée puis séchée sous vide. Le liquide ionique obtenu est lavé avec 100 mL d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50), la phase organique est extraite, évaporée puis séchée sous vide. 5,37 g d'un liquide jaune transparent sont obtenus équivalents à un rendement de 98%.

RMN ^1H (DMSO, 400 MHz, δ /ppm) : 8,85 (s, 2H) ; 8,32 (s, 1H) ; 4,53 (t, 1H, 8Hz) ; 2,50 (s, 6H) ; 1,95 (m, 2H) ; 1,35 (m, 2H) ; 0,96 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, δ /ppm) : 146,46 (2CH); 141,85 (CH); 138,36 (2C); 124,64-115,04 (q, NTf_2 , 1280 Hz); 60,72 (CH_2); 32,87 (CH_2); 19,12 (CH_2); 17,92 (2 CH_3); 13,50 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3098 $\nu(\text{C-H aromatic})$; 2965, 2941, 2880 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1620 $\nu(\text{C=C})$; 1486 $\delta(\text{C-H})$; 1346 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1178 $\nu(\text{CF}_3)$; 1133 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1053 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-collidine (BCollINTf $_2$)



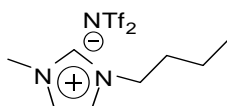
1 éq de bromure de 1-butyl-collidinium (2,49g, $9,61 \cdot 10^{-3}$ mol) et 1,2 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de potassium (3,68g, $11,55 \cdot 10^{-3}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées. Après 24h d'agitation magnétique à température ambiante, 80 mL d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50) sont ajoutés. La phase organique est extraite, évaporée puis séchée sous vide pendant 2 h. Le liquide ionique obtenu est lavé avec 80 mL d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50), la phase organique est extraite, évaporée puis séchée sous vide. 3,78 g d'un liquide jaune transparent sont obtenus équivalents à un rendement de 85%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm) : 8,72 (s, 1H) ; 8,21 (s, 1H) ; 4,54 (t, 2H, 8Hz) ; 2,69 (s, 3H) ; 2,45 (s, 3H) ; 2,40 (s, 3H) ; 1,83 (m, 2H) ; 1,36 (m, 2H) ; 0,94 (t, 3H, 8Hz).

RMN ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz, δ/ppm) : 151,66 (C); 146,31 (CH); 142,70 (CH); 138,12 (C); 135,14 (C); 124,64-115,04 (q, NTf_2 , 1280 Hz); 58,25 (CH_2); 31,87 (CH_2); 19,46 (CH_2); 19,34 (CH_3); 17,44 (CH_3); 16,18 (CH_3); 13,63 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3082 $\nu(\text{C-H aromatic})$; 2970, 2941, 2879 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1631 $\nu(\text{C=C})$; 1509 $\delta(\text{C-H})$; 1347 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1178 $\nu(\text{CF}_3)$; 1134 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1053 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMImNTf₂) (tableau 18 entrée 1)



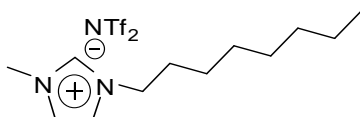
1 éq de bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (4,6017g, $2,1 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (6,36g, $2,09 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les deux solutions sont mélangées et le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés au mélange qui est placé sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est extraite, lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 7,145 g d'un liquide jaune équivalents à un rendement de 80%.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 136 (CH); 124 (CH); 122,83 (CH); 126,47-113,72 (q, NTf_2 , 1260 Hz); 50,12 (CH_2); 36,48 (CH_3); 32,14 (CH_2); 19,65 (CH_2); 13,37 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3154, 3110 $\nu(\text{C-H aromatic})$; 2960, 2940, 2876 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1569 $\nu(\text{C=C})$; 1464 $\delta(\text{C-H})$; 1345 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1181 $\nu(\text{CF}_3)$; 1131 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1053 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-octyl-3-méthylimidazolium

(MOImNTf₂) (tableau 18 entrée 2)



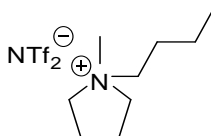
1 éq de bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium (4,027 g, $1,46 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (4,20 g, $1,46 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les deux solutions sont mélangées et le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés au mélange et la solution est placée sous agitation pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 3h pour donner 6,77 g d'un liquide jaune équivalents à un rendement de 98%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 8,87 (s, 1H), 7,26-7,47 (m, 2H), 4,08-4,13 (t, 2H, 7,34 Hz), 3,89-3,42 (m, 3H), 1,77-1,81 (m, 2H), 1,18-1,24 (m, 10H), 0,78-0,81 (t, 3H, 6,59 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 136,06 (CH); 124,02 (CH); 122,57 (CH); 126,43-113,58 (q NTf_2 , 1323 Hz); 64,61 (CH_2); 50,39 (CH_3); 36,45 (CH_2); 31,83 (CH_2); 30,27 (CH_2); 29,13 (2 CH_2); 26,29 (CH_2); 22,75 (CH_2); 14,20 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 3150 3120 $\nu(\text{C-H aromatic})$; 2927, 2860 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1570 $\delta(\text{C-H})$; 1350 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1186 $\nu(\text{CF}_3)$; 1136 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1056 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (BMPyrroNTf₂) (tableau 18 entrée 3)

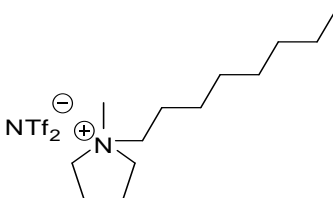


1 éq de bromure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (4,04g, $1,81 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1,2 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (6,36g, $2,21 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les deux solutions sont mélangées et le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) sont rajoutés au mélange et la solution est placée sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 5,97 g d'un liquide incolore équivalents à un rendement de 78%.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ/ppm) : 0,95-1,04 (m, 3H), 1,23-1,49 (m, 2H), 1,69-1,81 (m, 2H), 2,19-2,31 (m, 4H), 3,00-3,08 (m, 3H), 3,25-3,37 (m, 2H), 3,51-3,56 (m, 4H).

IRTF (cm⁻¹): 2971 ν(C-H aliphatique) ; 1471 δ(C-H) ; 1347 ν_a(SO₂) ; 1176 ν(CF₃) ; 1135 ν_s(SO₂) ; 1052 ν_a(SNS).

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-octyl-1-méthylpyrrolidinium (MOPyrroNTf₂) (tableau 18 entrée 4)



1 éq de bromure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (5,04g, $1,81 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1,15 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (6,18g, $2,15 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées puis le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) sont rajoutés et la solution est placée sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite

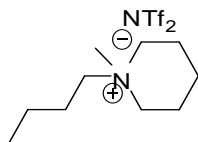
extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 7,10 g d'une solution incolore équivalents à un rendement de 82%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 0,86-0,90 (t, 3H, 6.69 Hz), 1,27-1,34 (m, 10H), 1,75 (m, 2H), 2,27 (m, 4H), 3,12 (s, 3H), 3,38-3,44 (m, 2H), 3,61-3,63 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 MHz, δ/ppm): 64,98 (CH_2); 64,86 (CH_2); 48,81 (CH_3); 31,93 (CH_2); 29,33 (CH_2); 29,29 (CH_2); 26,58 (CH_2); 24,26 (CH_2); 22,88 (CH_2); 21,89 (CH_2); 18,67 (CH_2); 17,88 (CH_2); 17,11 (CH_3).

IRTF (cm^{-1}): 2928, 2857 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1348 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1179 $\nu(\text{CF}_3)$; 1053 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amide de 1-butyl-1-méthylpipéridinium (BMPipNTf₂) (tableau 18 entrée 5)



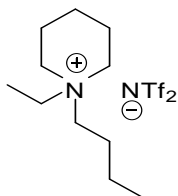
1 éq de bromo-1-butyl-1-éthylpipéridinium (8,0698 g, $3,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) et 1 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (9,8124 g, $3,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées puis le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés puis le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 12,0223 g d'un liquide incolore équivalents à un rendement de 80%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 3,35-3,24 (m, 6H); 3,02 (s, 3H); 1,88 (m, 4H); 1,75-1,64 (m, 4H); 1,46-1,34 (m, 2H); 1,01-0,96 (t, 3H, 7,32 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm): 122,41-118,04 (q, NTf_2 , 1311 Hz); 64,49 (2 CH_2); 61,70 (CH_2); 48,06 (CH_3); 23,99 (CH_2); 21,07 (CH_2); 20,26 (2 CH_2); 19,84 (CH_2); 13,73 (CH_3).

IRTF (cm⁻¹): 2965, 2876 ν (C-H aliphatique) ; 1471 δ (C-H) ; 1347 ν_a (SO₂) ; 1179 ν (CF₃) ; 1131 ν_s (SO₂) ; 1051 ν_a (SNS).

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipNTf₂)
(tableau 18 entrée 6)



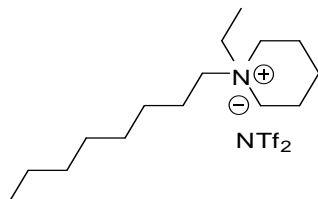
1 éq de bromure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (4,03g, 1,61.10⁻²mol) et 1,2 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (5,78g, 2,01.10⁻²mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées et le mélange obtenu est placé sous agitation magnétique pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂) sont rajoutés puis le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 5,80 g d'un liquide incolore équivalents à un rendement de 80%.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm) : 0,95 (t, 3H, 7,35Hz) ; 1,26 (t, 3H, 7,35Hz) ; 1,36 (m, 2H) ; 1,59 (m, 2H) ; 1,68 (m, 2H) ; 1,83 (m, 4H) 3,15 (m, 2H) ; 3,27 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm) : 6,97 (CH₃) ; 13,37 (CH₃) ; 19,55 (3CH₂) ; 20,79 (CH₂) ; 23,19 (CH₂) ; 53,78 (CH₂) ; 58,13 (CH₂) ; 59,02 (2CH₂) ; 126,3-113,52 (q, NTf₂, 1280 Hz).

IRTF (cm⁻¹): 2964, 2885 ν (C-H aliphatique); 1347 ν_a (SO₂); 1175 ν (CF₃); 1128 ν_s (SO₂); 1052 ν_a (SNS).

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium (EOPipNTf₂)
(tableau 18 entrée 7)



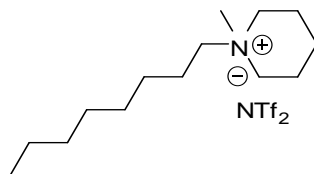
1 éq de bromure de 1-octyl-1-éthylpipéridinium (3 g, $9,8 \cdot 10^{-3}$ mol) et 1,2 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (3,40 g, $1,18 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées puis le mélange final est placé sous agitation magnétique pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés et le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 3,96 g d'un liquide incolore équivalents à un rendement de 80%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 0,86 (m, 3H) ; 1,31-1,26 (m, 13H) ; 1,63-1,61 (m, H) ; 1,71-1,73 (m, 2H) ; 1,85 (m, 2H) ; 3,13-3,19 (m, 2H) ; 3,28-3,36 (m, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 7,32 (CH_3) ; 14,29 (CH_3) ; 19,83 (3CH_2) ; 21,08 (CH_2) ; 21,62 (CH_2) ; 23,19 (CH_2) ; 26,51 (CH_2) ; 29,23 (CH_2) ; 31,85 (CH_2) ; 54,11 (CH_2) ; 58,58 (CH_2) ; 59,32 (2CH_2) ; 126,56-113,78 (q, NTf_2 , 1277 Hz).

IRTF (cm^{-1}) : 2957, 2864 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1350 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1174 $\nu(\text{CF}_3)$; 1135 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1052 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-méthyl-1-octyl-pipéridinium (MOPipNTf₂) (tableau 18 entrée 8)



1 éq de bromure de 1-octyl-1-éthylpipéridinium (4,01g, $1,37 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1,2 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (4,78g, $1,69 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les 2 solutions sont mélangées et le mélange final est placé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24h. 50 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés au mélange et la solution est placée sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le

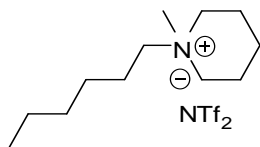
filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 5,40 g d'un liquide incolore équivalents à un rendement de 80%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 3,39-3,35 (m, 4H) ; 3,32-3,26 (m, 2H) ; 3,06 (s, 3H); 1,90 (m, 4H); 1,75-1,71 (m, 4H); 1,37-1,28 (m, 10H); 0,91-0,87 (m, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 14,25 (CH_3); 20,16 (2CH_2); 20,89 (CH_2); 22,00 (CH_2); 22,78 (CH_2); 26,37 (CH_2); 29,18 (CH_2); 31,81 (CH_2); 47,81 (CH_3); 61,57 (2CH_2); 64,64 (CH_2); 126,49-113,72 (q, NTf_2 , 1275 Hz).

IRTF (cm^{-1}): 2928, 2857 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1347 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1180 $\nu(\text{CF}_3)$; 1128 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1053 $\nu_a(\text{SNS})$.

Synthèse du bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de 1-hexyl-1-méthylpipéridinium (HMPipNTf₂) (tableau 18 entrée 9)



1 éq d'iodure de 1-hexyl-1-méthylpipéridinium (4,99 g, $1,6 \cdot 10^{-2} \text{mol}$) et 1 éq de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure de lithium (4,61g, $1,60 \cdot 10^{-2} \text{mol}$) sont dissous dans 20 mL d'eau distillée respectivement. Les deux solutions sont mélangées et le mélange final est placé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24h. 40 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont rajoutés au mélange et la solution est placée sous agitation magnétique pendant 1h. La phase organique est ensuite extraite, et lavée 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. Après cela la phase organique est traitée avec du charbon actif pendant 1h et puis filtrée sur de la célite. Le filtrat est évaporé puis séché sous vide pendant 2h pour donner 5,4016 g d'un liquide jaune équivalents à un rendement de 72%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 3,37-3,33 (m, 4H) ; 3,30-3,25 (m, 2H) ; 3,04 (s, 3H), 1,89 (m, 4H), 1,75-1,71 (m, 4H), 1,34 (m, 6H); 0,92-0,87 (m, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ/ppm) : 13,96 (CH_3); 20,12 (2CH_2); 20,85 (CH_2); 21,89 (CH_2); 22,51 (CH_2); 25,97 (CH_2); 31,25 (CH_2); 47,74 (CH_3); 61,53 (2CH_2); 64,61 (CH_2); 126,46-113,69 (q, NTf_2 , 1278 Hz).

IRTF (cm^{-1}): 2958 2875 $\nu(\text{C-H aliphatique})$; 1466 $\delta(\text{C-H})$; 1350 $\nu_a(\text{SO}_2)$; 1186 $\nu(\text{CF}_3)$; 1136 $\nu_s(\text{SO}_2)$; 1055 $\nu_a(\text{SNS})$.

VII.1.3. Les micro-ondes :

Les synthèses de liquides ioniques sous irradiations micro-ondes ont été réalisées dans un appareil Milestone Microsynth ETHOS à ondes pulsées. Les micro-ondes, en tirant partie de la polarité des produits pour transformer l'énergie d'un courant diélectrique en échauffement thermique, sont une alternative à un mode de chauffage conventionnel tel que le bain d'huile.

➤ Principe :

Les micro-ondes [195] constituent un moyen de chauffage qui résulte du passage d'une onde électromagnétique dont la fréquence est comprise entre 300 MHz et 30 GHz comme indiqué sur la Figure 66 ci-dessous.

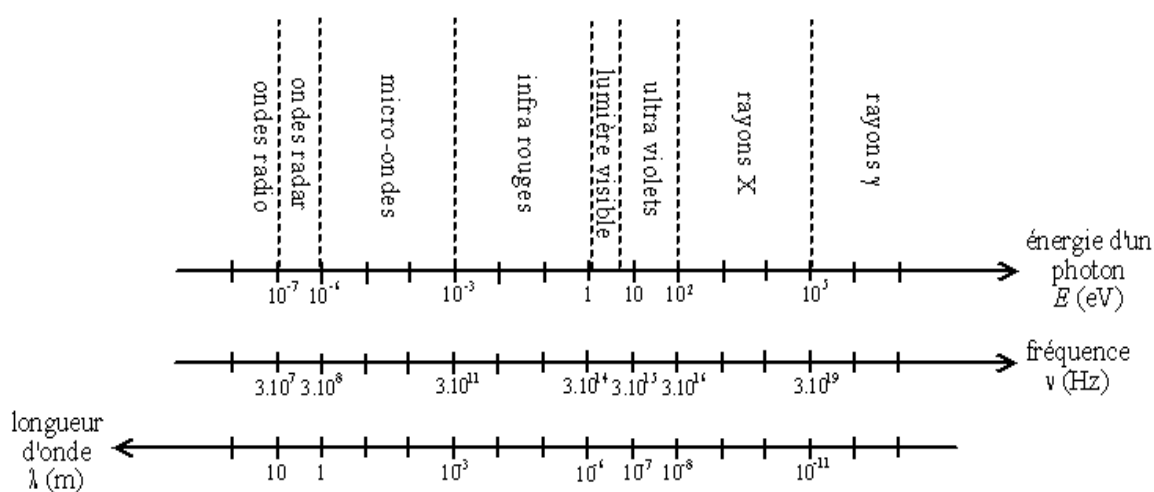


Figure 66: classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde

Dans cette gamme fréquences, toutes les ondes ne sont pas utilisées afin d'éviter des problèmes d'interférences avec les outils de télécommunications tels que les téléphones portables. Ainsi trois fréquences ont été fixées légalement (dites fréquences industrielles, médicales et scientifiques) à 27,12 MHz, 915 MHz et 2,45 GHz. Les fours micro-ondes domestiques tout comme les appareillages de laboratoire ont une fréquence de travail fixe et définie de 2,45 GHz. Les micro-ondes produisent un effet indirect sur les molécules car en comparant l'énergie apportée par les micro-ondes à l'énergie des liaisons entre atomes ou

même entre espèces ioniques, on se rend bien compte que l'énergie apportée par les micro-ondes n'est pas suffisante pour casser les liaisons entre les atomes.

	Micro-ondes	Liaison hydrogène	Liaison covalente C-C	Liaison covalente C-H	Liaison ionique
Energie (eV)	0,017	0,04 à 0,44	3,82	4,51	7,6

Tableau 31: Comparaison de l'énergie apportée par les micro-ondes et l'énergie nécessaire pour agir sur les liaisons chimiques.

Des études [195, 196] ont montré que certains milieux s'organisent lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique statique. Ainsi donc les molécules possédant un moment dipolaire s'orientent parallèlement aux lignes du champ électrique. De plus on peut aussi évoquer l'échauffement par perte diélectrique générée par les micro-ondes. En effet le champ diélectrique produit les micro-ondes n'est pas permanent mais alternatif, et de cet fait l'orientation des pôles positifs et négatifs des molécules dipolaires est alternée environ les 10^{-12} secondes et crée par conséquent un effet de friction intermoléculaires qui est à l'origine l'échauffement par les micro-ondes [195, 196].

VII.2. ELECTROCHIMIE :

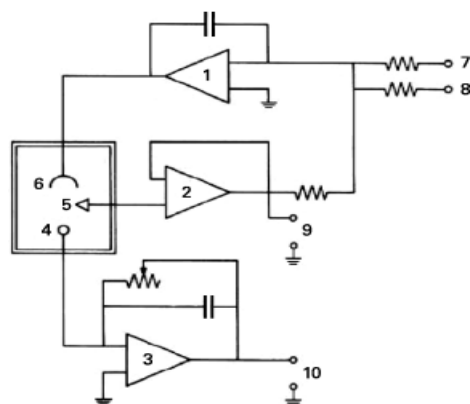
VII.2.1. Appareillage et méthodes :

VII.2.1.1 Potentiostat :

Les expériences d'électrochimie ont été effectuées à l'aide de deux potentiostats : un potentiostat Radiometer Copenhagen (PGP201) associé au logiciel d'acquisition Voltamaster 1 et un potentiostat Tacussel Electronique (101T et PJT24-1) associé au logiciel d'acquisition PICOLOG.

➤ **Principe de fonctionnement :**

Le potentiel de l'électrode de travail (ou indicatrice) est imposé ou mesuré par rapport à une électrode de référence. L'électrode de travail est généralement inattaquable chimiquement et électrochimiquement. Les espèces électrochimiquement actives contenues dans la solution peuvent être oxydées ou réduites à la surface de l'électrode. Si une réaction redox se passe à la surface de l'électrode de travail, un courant circule entre la solution et l'électrode. Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence. Ceci nécessite donc une troisième électrode appelé électrode auxiliaire (ou contre électrode). Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, le potentiel est imposé/mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiostat permet de contrôler automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant. Les données concernant l'intensité et la tension sont enregistrées par le logiciel d'acquisition et permettent l'obtention de courbes : voltampérogrammes, chronoampérogrammes, chronopotentiogrammes etc.



- 1, 2, 3 Amplificateurs opérationnels
- 4 Électrode indicatrice
- 5 Électrode de référence
- 6 Électrode auxiliaire
- 7 Entrée de la tension initiale
- 8 Entrée du balayage de tension
- 9 Sortie de mesure de la tension ($E_{EI} - E_{ER}$)
- 10 Sortie de mesure du courant

Schéma 8: schéma de fonctionnement d'un potentiostat

VII.2.2. Méthodes électrochimiques utilisées :

VII.2.2.1. Voltampérométrie cyclique :

L'une des techniques électrochimiques la plus utilisée et la plus universelle est de loin la voltampérométrie cyclique. Cette méthode électrochimique peut servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes réactionnels ou comme technique analytique [197]. La voltampérométrie cyclique a été d'abord mise en œuvre par Randles en 1948 [198] à la suite des expériences de Matheson et Nichols [199]. Davis et Seaborn [200] ont ensuite développé la technique dont les principes ont été énoncés par Sevcik [201], Berzins et Delahay [202, 203].

➤ Principe :

La voltampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant i traversant une électrode de métal généralement inerte (Pt, Au...) en fonction du potentiel E appliqué à cette électrode. Dans cette méthode, On fait varier linéairement le potentiel E en fonction du temps t entre deux limites, le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f (voir figure 67).

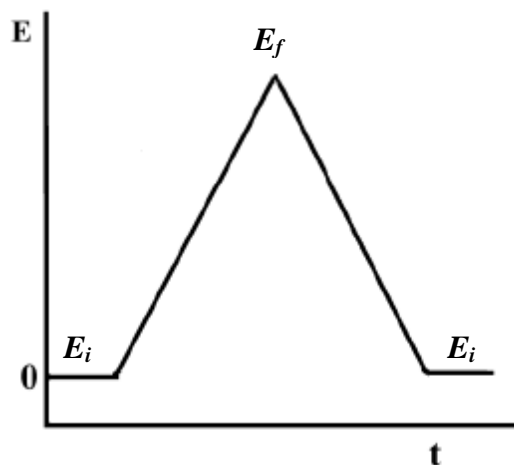


Figure 67 : Voltampérométrie cyclique : profil de variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps

Dans le cas d'une oxydation par exemple, on a :

Pour le balayage aller $E(t) = E_i + vt$ (éq VII. 1)

et pour le balayage retour $E(t) = E_f + vt$ (éq VII. 2)

où v , la vitesse de balayage, peut varier de quelques millivolts par seconde à un million de volts par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode. Cette gamme de vitesse de balayage est limitée à sa borne inférieure par l'existence de courants de convection aux faibles vitesses de balayage. La limite supérieure est quant à elle fixée par l'intensité croissante du courant capacitif lié à des phénomènes non faradiques et indépendants des réactions électrochimiques étudiées.

Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par rapport à une électrode de référence dont le potentiel reste constant. Le courant mesuré à l'électrode indicatrice est affecté par les variations de concentration ou de potentiel. Il est limité par la vitesse de transport des espèces électroactives, ou transport de matière/masse, qui peut s'effectuer par convection, par migration et par diffusion. La convection forcée, créée par exemple à l'aide d'une électrode à disque tournant, permet d'atteindre rapidement un état stationnaire et d'effectuer ainsi des mesures avec une bonne précision. Dans les solutions au repos, la convection naturelle reste négligeable lorsque les vitesses de balayage ne sont pas trop lentes. Dans ces conditions, le transport de matière s'effectue à la fois par diffusion et par migration. Un excès d'électrolyte support dans la solution permet de s'affranchir de la migration. La voltampérométrie est alors régie par un processus purement diffusionnel.

➤ Relations fondamentales :

Le régime diffusionnel est régi par la loi de Fick relative à la diffusion. Cette loi est définie par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{éq VII. 3})$$

Dans le cas d'un système électrochimique réversible, la loi de Nernst est vérifiée :

$$\begin{aligned} Ox + ne^- &\rightleftharpoons Red \\ E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{éq VII. 4}) \end{aligned}$$

En combinant les deux équations, on obtient une équation différentielle complexe qui relie le potentiel au flux du réactif à la surface de l'électrode.

Au cours de l'expérience, tandis que le potentiel se rapproche du potentiel réversible de la réaction, il passe un courant faible dont l'intensité augmente rapidement, puis passe par un maximum au-delà du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, et diminue ensuite à cause de l'appauvrissement en réactif. Le gradient de diffusion diminue et avec lui, le courant. Il apparaît donc pour ce dernier un maximum bien marqué (pic, voir figure 68) dont l'intensité i_p est définie par la relation :

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad (\text{éq VII.5})$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Randles-Sevcik. Un exemple de voltampérogramme cyclique obtenu pour un système réversible en régime de diffusion est donné dans la Figure ci-dessous.

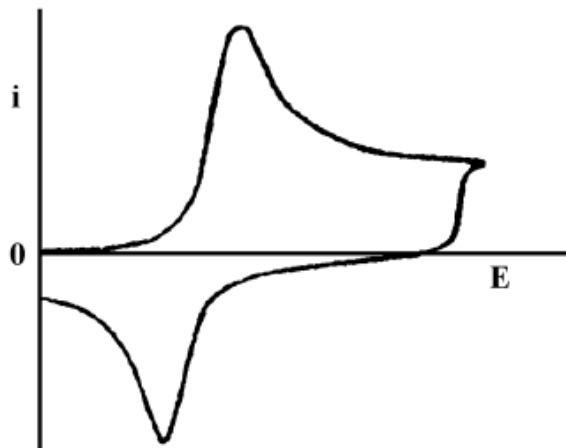


Figure 68 : Voltampérogramme cyclique $I=f(E)$

Dans le cas d'une réaction électrochimique irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode. Elle est alors remplacée par :

$$\frac{i}{nFA} = D \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{éq VII.6})$$

La résolution de ce système donne l'expression suivante pour le courant de pic :

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 \alpha^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad (\text{éq VII.7})$$

où α représente le coefficient de transfert électronique caractéristique du système considéré, n est le nombre d'électron(s) échangés, A est la surface de l'électrode, D est le coefficient de diffusion, ν est la vitesse de balayage.

De manière pratique, l'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique réside dans la possibilité qu'elle offre d'effectuer, à partir d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette substance, c'est à dire réaction de réduction ou d'oxydation. Les principaux avantages de cette technique sont liés à la rapidité des mesures qu'elle permet d'effectuer. De ce fait, elle est souvent utilisée comme méthode de base pour des analyses quantitatives sur la réversibilité et la rapidité des systèmes électrochimiques.

VII.2.2.2. Chronoampérométrie :

➤ Principe :

La chronoampérométrie, appelée également ampérométrie transitoire à potentiel constant, consiste à étudier la réponse en courant d'une électrode en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel (voir figure 69).

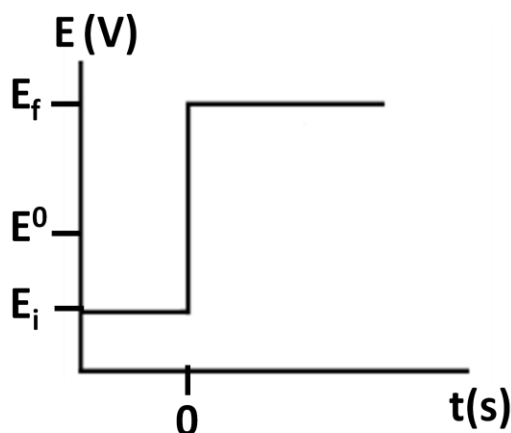


Figure 69 : Chronoampérométrie : profil de variation du potentiel d'électrode en fonction du temps

Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. Elle est également largement utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion des espèces électroactives.

En effet, si l'électrode est de dimension classique (milli'électrode), la diffusion est linéaire semi-infinie.

Considérons le cas d'une réaction d'oxydation dont la cinétique est contrôlée par la diffusion. Si le potentiel appliqué est tel que cette espèce soit oxydée à l'interface électrode/électrolyte, la concentration interfaciale de l'espèce sous forme réduite devient négligeable à l'interface :

$$C_{red}(0, t) \approx 0 \quad \text{pour } t > 0 \quad (\text{eq. VII. 8})$$

Dans ces conditions, on peut considérer que le courant faradique est uniquement limité par le transfert de matière diffusionnel du réactif et, en présence d'électrolyte support, nous pouvons négliger la migration. Les lois de la diffusion sont alors vérifiées et les caractéristiques diffusionnelles des espèces électroactives peuvent être déterminées (voir relations fondamentales au paragraphe suivant).

En termes de potentiel, cela implique que la surtension appliquée soit suffisante pour entraîner une consommation importante de l'espèce électroactive (de l'ordre de 200 mV).

➤ **Relations fondamentales :**

L'équation fondamentale correspondant au régime diffusionnel décrit ci-dessus est donc, comme dans le cas de la voltampérométrie cyclique, la loi de Fick relative à la diffusion :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{eq VII. 9})$$

La résolution de cette équation différentielle conduit à l'expression du courant en fonction du temps, appelée équation de Cottrell :

$$i(t) = nFA \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{eq VII. 10})$$

Avec comme conditions initiales $C(0, t) = 0$ (eq VII. 11)

$$C(\infty, t) = C^0 \quad (\text{eq VII. 12})$$

A la suite de l'application d'un potentiel correspondant à une réaction donnée consommant l'espèce électroactive, le courant de diffusion décroît donc proportionnellement à $t^{-1/2}$ pour tendre vers 0 en l'absence de convection dans la solution.

La représentation du courant i en fonction de $t^{-1/2}$ est donc une droite dont la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion D de l'espèce. La validité de la loi de Cottrell est limitée aux temps courts par la charge de double couche et aux temps longs par la convection naturelle de la solution.

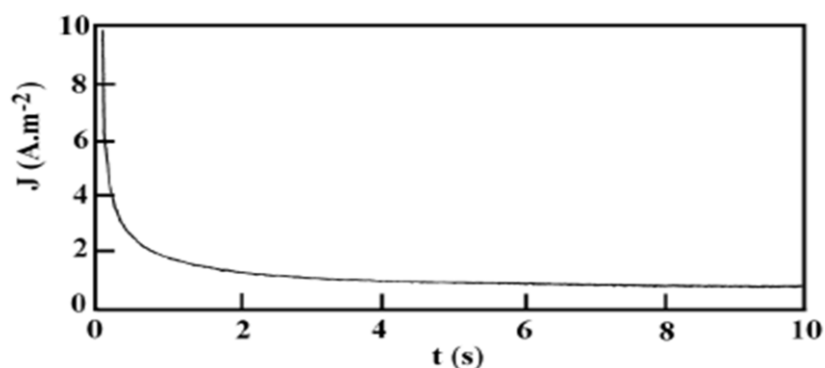


Figure 70 : Chronoampérogramme. Profil de la variation de la densité de courant en fonction du temps.

VII.2.2.3. Redissolution anodique [204]:

La voltampérométrie par redissolution a été historiquement développée pour la polarographie, méthode électrochimique d'analyse de traces où l'électrode de travail est une goutte de mercure [205]. La voltampérométrie par redissolution peut également être réalisée avec des électrodes solides. Cette méthode comprend deux étapes successives qui sont l'accumulation de la matière à l'électrode (dépôt) par électrolyse à potentiel contrôlé puis la redissolution du dépôt par un balayage anodique en potentiel, généralement depuis le potentiel appliqué lors de la phase d'accumulation.

➤ **Principe**

La redissolution anodique est le plus souvent appliquée au dosage de traces d'ions métalliques en solution. L'accumulation de la matière se fait par réduction électrochimique des ions métalliques, qui se traduit par un dépôt métallique à la surface de l'électrode. Cette

accumulation de matière est réalisée à des potentiels fixes relativement bas pour favoriser la réduction cathodique du ou des cations métalliques en solution, complexé(s) ou non. C'est une fraction de, l'élément dissous dans la solution qui s'accumule et se concentre sous la forme d'un dépôt métallique.

Après l'accumulation de matière, un balayage de potentiel vers les potentiels anodiques oxyde le dépôt métallique (redissolution) et l'on observe l'apparition d'un signal de courant anodique correspondant à l'oxydation du dépôt en ions métalliques. Le courant s'annule brutalement lorsque le dépôt est totalement dissous. Le maximum de courant observé (courant de pic) est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive en solution (applications analytiques), ainsi qu'à la quantité de métal déposée durant la phase d'accumulation. La technique la plus répandue pour réaliser la redissolution du dépôt métallique est la voltampérométrie linéaire. Cette dernière technique est facile à mettre en œuvre mais elle présente l'inconvénient d'être limitée en sensibilité du fait de l'existence d'un courant capacitif dû à la variation de la double couche. La figure 71 illustre la démarche expérimentale et l'allure du voltampérogramme linéaire résultant.

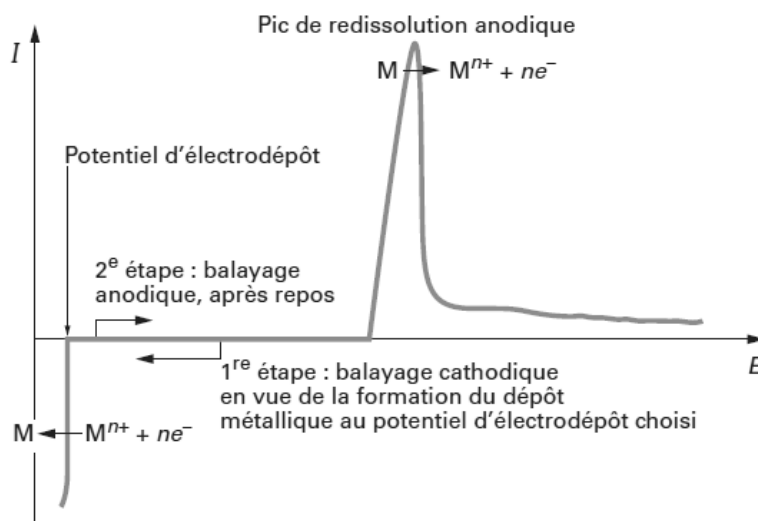


Figure 71 : Voltampérogramme obtenu lors de la redissolution anodique d'un métal M électrodéposé par accumulation potentiostatique à partir du cation correspondant en solution M^{n+} [204].

Outre ses applications analytiques, cette méthode permet d'étudier les mécanismes réactionnels liés à la déposition d'un métal sur un substrat en étudiant notamment l'influence du temps et du potentiel de dépôt sur le voltampérogramme obtenu lors de la redissolution anodique.

VII.2.3. Matériel:

VII.2.3.1. Cellules et électrodes :

➤ **Cellules :**

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide de montages conventionnels à 3 électrodes.

Les cellules électrochimiques utilisées sont les suivantes : une cellule à trois rodages (fait sur mesure par Labtech (Figure 72)) permettant de faire les manipulations électrochimiques sur des volumes de l'ordre du mL et une cellule électrochimique standard (Metrohm) qui permet de travailler sur des volumes supérieurs à 5 mL.



Figure 72 : Cellule électrochimique réalisée par Labtech

➤ **Electrode de référence :**

Une électrode de type AgCl/Ag est utilisée comme pseudo-référence. Elle est préparée en plongeant un fil d'argent (Alfa Aesar 99.999%), préalablement décapé à l'aide d'un papier abrasif SiC (Struers), dans une solution aqueuse saturée de chlorure de fer(III) (Sigma Aldrich).

Lors de l'étude de l'influence des ions chlorures, la pseudo-référence AgCl/Ag a été isolée dans un pont salin pour que son potentiel ne varie pas avec la teneur en chlorures.

➤ **Electrodes de travail :**

Différentes électrodes de travail ont été utilisées selon les études électrochimiques réalisées : deux disques de platine (Beckman $\varnothing = 5$ mm ; Princeton Applied Research $\varnothing = 2$ mm), un barreau de carbone vitreux (Alfa Aesar 99.999%) et une plaque d'inox (Alfa Aesar, 18% Cr – 8% Ni). Des plaques de platine (Goodfellow, Lille, France, 99.99%, $S = 0,25$ cm²) ont été utilisées pour réaliser les dépôts métalliques. Lors de la préparation des solutions exemptes de chlorures, un barreau d'indium métallique (Alfa Aesar 99.999%) a été utilisé comme électrode de travail.

Les électrodes de travail ont été polies avec des disques abrasifs de SiC de granulométrie décroissante (jusqu'à P#4000) puis sur disque satin avec de la pâte diamantée (1 μ m) de référence Mecaprex fournie par PRESI. Le liquide diamant de référence (Bio diamant) est fourni par LAM PLAN.

➤ **Electrode auxiliaire :**

Une plaque de platine a été utilisée comme électrode auxiliaire dans toutes les expériences. Lors de la préparation des solutions par oxydation d'indium métallique, l'électrode auxiliaire est isolée dans un pont salin contenant de l'électrolyte pur pour éviter la dégradation cathodique du liquide ionique.

VII.2.3.2. Electrolytes et réactifs :

Le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipNTf₂) synthétisé est utilisé comme électrolyte, le chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium (MOPyrroCl) synthétisé est utilisé pour l'étude de l'influence de l'ajout d'ions chlorures dans le BEPipNTf₂ (chapitre 5).

Le trichlorure d'indium tétrahydraté $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%) et le pentoxyde de phosphore P_2O_5 sont fournis par Sigma Aldrich et sont utilisés tels que.

VII.2.4. Protocoles opératoires :

VII.2.4.1. Considérations générales :

Sauf mention contraire, les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées :

- Les manipulations électrochimiques ont été réalisées à une température de 60°C pour augmenter la solubilité des précurseurs métalliques de l'In(III) dans le liquide ionique et diminuer la viscosité de l'électrolyte.
- Les solutions ont été séchées et désoxygénées préalablement aux mesures électrochimiques par bullage d'argon à l'aide d'une pipette pasteur contenant du P_2O_5 et dont la pointe trempe dans la solution électrolytique. La teneur en eau des solutions a été vérifiée par dosage Karl-Fischer coulométrique.
- Entre chaque tracé de courbe électrochimique, l'électrode de travail a été polie, rincée puis séchée et le mélange électrolytique a été homogénéisé par barbotage d'argon sec et agitation magnétique.
- Les voltampérométries cycliques ont été effectuées en partant du potentiel libre de l'électrode de travail. Les bornes cathodique et anodique d'étude sont respectivement : - 2,5 V et +1,5 V par rapport à l'électrode de pseudo-référence AgCl/Ag .

VII.2.4.2. Préparation des électrolytes

➤ **Solutions contenant $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:**

Le sel $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans le liquide ionique à 60°C sous agitation mécanique.

➤ **Solutions exemptes d'ions chlorure :**

Ces solutions sont préparées par dissolution anodique d'indium métallique dans le liquide ionique. L'électrode de travail est un barreau d'indium préalablement poli avec un papier abrasif, puis rincé à l'eau distillée et à l'acétone, et enfin séché. L'électrode auxiliaire (barreau

de carbone vitreux) est isolée de la cellule électrochimique par une allonge contenant du BEPipNTf₂ afin d'éviter la dégradation cathodique du liquide ionique et le dépôt d'indium sur la contre-électrode.

Avant la dissolution anodique, le liquide ionique BEPipNTf₂ est porté à 60°C puis dégazé et séché par un flux d'argon sec. Pendant le séchage du liquide ionique, sa teneur en eau est vérifiée régulièrement par dosage Karl Fischer coulométrique de sorte qu'elle soit inférieure à 50 ppm au début de la manipulation. Un flux d'argon sec est ensuite maintenu au dessus de la solution. Un voltampérogramme linéaire est ensuite tracé à partir du potentiel libre jusqu'à +1,50 V/(AgCl/Ag) afin de déterminer le potentiel à appliquer pour la dissolution anodique. Puis l'anodisation est effectuée en imposant un potentiel constant (généralement compris entre +0,10 et +0,30 V/(AgCl/Ag) pendant une durée bien définie.

➤ Solutions pour l'étude de l'influence des chlorures

Le chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium a été utilisé comme précurseur d'ions chlorure et ajouté en quantité précise (par pesée) aux solutions préparées par dissolution anodique d'indium métallique. Au cours de ces études, l'électrode de pseudo-référence AgCl/Ag a été isolée dans un pont salin contenant du BEPipNTf₂ pour éviter toute variation de son potentiel avec la concentration en ions chlorure de la solution.

➤ Solutions pour l'étude de l'influence de l'extractant

Des quantités précises de TOPO (pesée) sont ajoutées à la solution électrolytique. Après chaque ajout d'extractant, une voltampérométrie cyclique est effectuée sur le mélange.

VII.2.4.3. Electrodéposition d'indium métallique :

Sauf mention contraire, les dépôts métalliques sont réalisés à potentiel contrôlé. On impose à l'électrode de travail des valeurs de potentiel cathodique constantes correspondant aux différents signaux de réduction observés préalablement par voltampérométrie cyclique (voir chapitre VI.1).

➤ **Calcul du rendement faradique d'électrodéposition :**

Après avoir obtenu le dépôt d'indium par la méthode potentiostatique, l'échantillon (substrat+dépôt) a été délicatement trempé dans de l'acétone afin de le débarrasser du liquide ionique résiduel. L'échantillon a ensuite été laissé sécher à l'air libre. A la suite de cela, l'échantillon a été attaqué par 3 ml d'une solution d'acide nitrique à 3,5 mol/L sous agitation mécanique pendant 1 heure pour dissoudre le dépôt métallique. La solution obtenue à la suite de l'attaque a été diluée à 100 mL. La concentration en ions indium de cette solution diluée a ensuite été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA, voir principe plus bas § VII.4.2.1). Le rendement faradique de dépôt est ensuite déterminé selon l'équation (VI.1) (chapitre VI).

➤ **Etude de l'influence de l'eau et de l'oxygène**

La solution contenant l'indium est exposée à l'air ambiant pendant 24 h. Après détermination de la teneur en eau du mélange par titrage Karl Fischer coulométrique, une voltampérométrie cyclique est effectuée. On impose à l'électrode pendant une heure un potentiel constant correspondant au pic de déposition en masse de l'indium (voir chapitre VI.2) observé par voltampérométrie cyclique.

➤ **Electrodéposition à la suite de l'extraction liquide-liquide de l'indium :**

La phase liquide ionique ayant servi à réaliser l'extraction liquide-liquide a été prélevée puis introduite dans une cellule électrochimique pour être utilisée en tant qu'électrolyte. Les dépôts potentiostatiques ont été réalisés en imposant des potentiels constants (-1,75 V, -1,85 V, -1,95 V, -2,10 V, -2,30 V, et -2,50 V/(AgCl/Ag)) pendant 1h. Quant aux dépôts galvanostatiques, ils ont été réalisés en imposant des densités de courant constantes (-2 et -2,4 mA/cm²) pendant 1h.

VII.2.4.4. Détermination du coefficient de diffusion de l'In(III) :

Le coefficient de diffusion de l'In(III) a été déterminé par chronoampérométrie en appliquant pendant 3 minutes un potentiel correspondant à la réduction en masse de l'indium. L'influence des ions chlorures a été étudiée par ajout de MOPyrroCl comme précédemment.

Après chaque ajout de MOPyrroCl, un voltampérogramme a été tracé pour déterminer la valeur de potentiel à appliquer lors de la chronoampérométrie.

L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 0,2 ou 0,5 cm, la pseudo-référence AgCl/Ag est isolée dans un pont salin, et une plaque de platine est utilisée comme électrode auxiliaire.

VII.3. Extraction de l'indium

VII.3.1. Efficacité d'extraction de l'indium par le BEPipNTf₂

L'étude de l'efficacité d'extraction de l'indium par le BEPipNTf₂ en l'absence d'extractant a été réalisée en mettant en contact 0,5 mL (0,68 g) de BEPipNTf₂ avec 5 mL d'une solution aqueuse contenant du sel d'indium InCl₃.4H₂O et de l'acide chlorhydrique de concentration C avec C = 10⁻³ M, 10⁻² M, 10⁻¹ M, 1 M. Le mélange est agité vigoureusement quelques secondes à la main puis par un agitateur tridimensionnel pendant 2h. Le mélange est ensuite centrifugé pendant 15 minutes; 3 mL de phase aqueuse surnageante sont prélevés pour être analysés par spectroscopie d'absorption atomique afin de déterminer la concentration en indium.

VII.3.2. Efficacité d'extraction de l'indium par le TBP et le TOPO dans le BEPipNTf₂

L'extraction de l'indium dans le BEPipNTf₂ en présence d'extractant a été effectuée en mettant en contact 0,5 ou 1 mL de BEPipNTf₂ contenant (x g) de TBP ou de TOPO avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C avec C = 10⁻¹ M, 10⁻² M et contenant du sel d'indium InCl₃.4H₂O. Compte tenu du fait que le TOPO n'est pas soluble dans le BEPipNTf₂ à température ambiante, le liquide ionique contenant le TOPO est chauffé à 52°C (température de fusion du TOPO) pour faciliter la dissolution du TOPO. La mise en contact de la phase organique (BEPipNTf₂ + TOPO) et de la phase aqueuse contenant InCl₃.4H₂O est faite à température

ambiante. Le mélange a été alors agité énergétiquement avec le vortex ou quelques secondes à la main. Après avoir mélangé les deux phases, on observe d'abord une émulsion puis la formation de deux phases immiscibles. Ce mélange est agité pendant 2 heures à l'aide de la secoueuse puis les deux phases restent en contact pendant 15 heures. Après cette étape, le mélange est centrifugé à 2000 tr/min pendant 15 minutes et ensuite on laisse à nouveau les deux phases en contact pendant 72 heures. La concentration de l'indium dans la phase aqueuse a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

VII.3.3. Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur l'extraction de l'indium

Après avoir préparé plusieurs solutions d'acide chlorhydrique de concentration C avec $C = 10^{-2}$ M, 10^{-1} M, 1 M, 2 M, 3 M, 4 M et contenant 0,11481 g/L d' $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 mL de chaque solution est mise en contact avec 1 mL de liquide ionique contenant du TBP ou du TOPO. Le protocole d'extraction liquide/liquide est identique à celui utilisé dans le paragraphe précédent.

VII.3.4. Etude du mécanisme d'extraction de l'indium : Influence des ions chlorures $[\text{Cl}^-]$

5 mL de solution d' $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-2} M en acide chlorhydrique sont mis en contact avec 0,5 mL de liquide ionique contenant du TOPO. Le protocole d'extraction liquide/liquide est identique à celui utilisé dans le paragraphe précédent.

VII.4. Méthodes de caractérisation

VII.4.1. Caractérisation des liquides ioniques

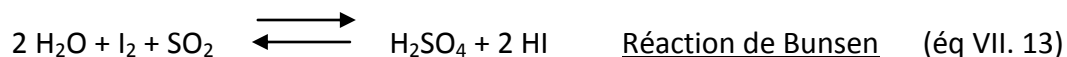
VII.4.1.1. La méthode de Karl Fischer :

La teneur en eau des liquides ioniques a été mesurée par la méthode de titrage coulométrique Karl Fischer à l'aide d'un appareil Metrom 831 KF coulometer en utilisant comme réactif de titration une solution Hydranal 34843 Coulomat AG-H (Fluka ; Composition : I^- , SO_2 , méthanol, imidazole).

➤ **Principe**

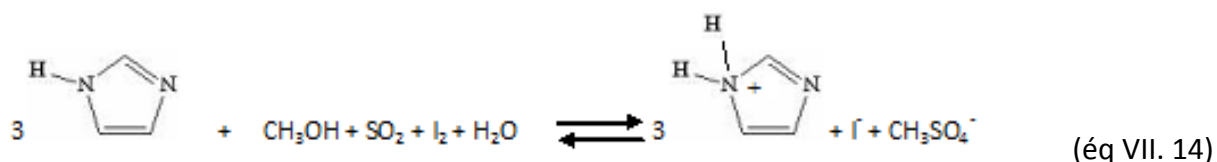
Cette méthode a été proposée par Karl Fischer en 1935. Elle est devenue depuis tout à fait classique pour le dosage rapide de la teneur en eau dans un grand nombre de produits chimiques et de substances naturelles.

La méthode est basée sur la réaction entre l'iode et le dioxyde de soufre en présence d'eau :



Fischer constata que le mélange pyridine-méthanol était un bon solvant pour effectuer cette réaction. La présence d'une base (pyridine) est nécessaire pour assurer la quantitativité de la réaction de Bunsen (neutralisation des acides formés). Certains auteurs ont démontré par la suite que la pyridine pouvait être remplacée, en raison de sa toxicité, par l'imidazole.

D'autres chercheurs démontrèrent que le solvant participe à la réaction :



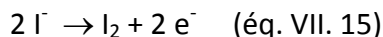
➤ **Méthodes et réactifs**

Il existe deux techniques distinctes utilisées pour le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer selon la quantité d'eau contenue dans la prise d'essai :

- Méthode volumétrique pour des quantités d'eau de l'ordre de quelques mg.
- Méthode coulométrique des quantités d'eau de l'ordre de quelques μg .

Au cours de ce travail, les quantités d'échantillon disponibles et donc d'eau injectée étant faibles, nous avons opté pour la méthode coulométrique.

Dans le cas de la méthode volumétrique, le réactif contient déjà l'iode nécessaire au dosage. Dans le cas de la méthode coulométrique, le réactif utilisé contient non pas l'iode mais l'ion iodure (KI). L'iode nécessaire au dosage est généré électrochimiquement par oxydation de l'ion iodure à l'anode (électrode dite génératrice), selon la réaction :



La teneur en eau de l'échantillon est calculée à partir de la quantité d'électricité consommée pour la production de l'iode nécessaire à la consommation de l'eau selon la réaction VII.14.

L'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue dans la cellule de mesure. La masse d'échantillon injectée est mesurée par différence de pesée.

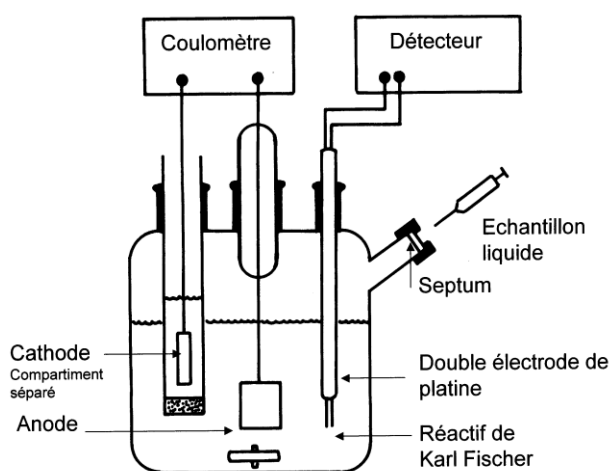


Schéma 9 : montage d'un appareil de Karl Fischer coulométrique

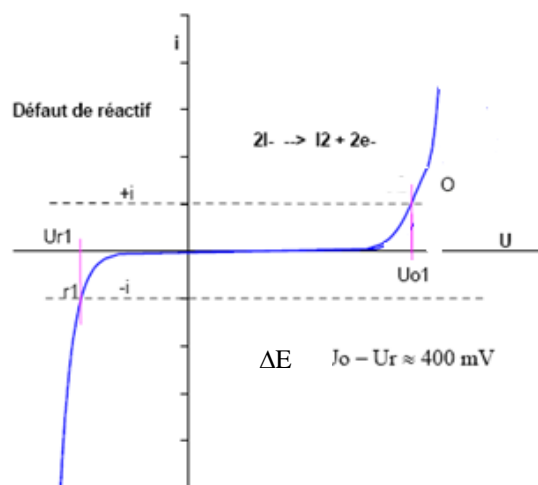
➤ **Détection du point équivalent :**

Le point équivalent est détecté par potentiométrie à courant faible imposé. Les électrodes indicatrices sont 2 fils de Pt de même surface.

Après injection de l'échantillon, l'iode généré à l'électrode génératrice est consommée par l'eau introduite : l'eau est en excès et l'iode en défaut. La différence de potentiel ΔE mesurée est grande et correspond à la différence de potentiel entre le mur de réduction du solvant et la vague d'oxydation de l'ion I^- . Au cours du dosage ($t < t_{eq}$) , ΔE diminue et chute brutalement au point équivalent ($t = t_{eq}$) . L'iode est alors en excès. ΔE correspond alors à la différence de

potentiel entre la réduction de I_2 , en léger excès, et l'oxydation de I^- . I_2/I^- étant un système rapide, ΔE est faible. Cette valeur de ΔE est prise comme consigne de fin de dosage. L'électrode génératrice arrête alors de générer I_2 (Figure 73).

ΔE en cours de dosage : $t < t_{eq}$



ΔE en fin de dosage : $t > t_{eq}$

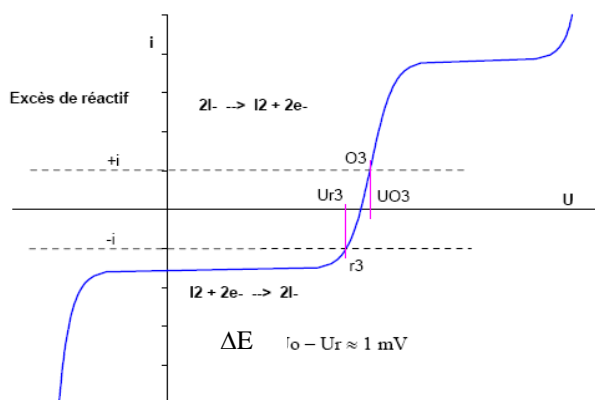


Figure 73: Titrage Karl Fischer coulométrique : principe de détection du point équivalent

VII.4.1.2. Densité des liquides ioniques :

Les mesures de densité ont été effectuées avec un densimètre numérique thermo-régulé de type 5000 DSA (Anton Paar). L'appareil mesure la densité avec une précision de $0,00001 \text{ g/cm}^3$

et à une température contrôlée avec une précision de 0,001°C, en utilisant un tube en U oscillant. Toutes les mesures ont été effectuées à $20,005 \pm 0,004^\circ\text{C}$. La densité de l'échantillon ρ_p est calculée à partir du quotient des périodes d'oscillation du tube en U et de l'oscillateur de référence suivant l'équation suivante:

$$\rho_p = K_A \times Q^2 \times F_1 - K_B + F_2 \quad (\text{eq VII. 16})$$

où K_A , K_B sont les constantes de l'appareil, Q le quotient de la période d'oscillation du tube en U, divisé par la période d'oscillation de l'oscillateur de référence et f_1 , f_2 sont des termes de correction pour la température, la viscosité et la non-linéarité.

VII.4.1.3. Viscosité des liquides ioniques :

Toutes les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un microviscosimètre à chute de bille automatisé de type AMVn microviscosimeter (Anton Paar). L'appareil mesure la viscosité dans une gamme de 0,3 à 2500mPa.s. La méthode consiste à mesurer le temps de roulement d'une bille tombant dans un capillaire en verre incliné rempli de l'échantillon à analyser. Le temps de roulement de la bille est mesuré avec une précision de 0,002 seconde, et à une température contrôlée avec une précision de 0,001°C.

Toutes les mesures ont été effectuées à $20,00^\circ\text{C}$, avec un angle d'inclinaison du capillaire de 70° . La viscosité dynamique η a été calculée selon la formule suivante :

$$\eta = K_1 \times (\rho_K - \rho_p) \times t_1 \quad (\text{eq VII. 17})$$

où K_1 est la constante d'étalonnage, ρ_K est la densité de la bille, ρ_p est la densité de l'échantillon mesuré et t_1 le temps de roulement de la bille.

VII.4.2. *Caractérisation des dépôts électrochimiques*

VII.4.2.1. Diffraction des rayons X :

Les caractérisations structurales des dépôts électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Brüker (D8 Advance) en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$.

➤ **Principe de fonctionnement :**

Les échantillons ont été analysés par la méthode de Bragg-Brentano. L'échantillon déposé sur une plaque support tourne d'un angle θ pendant que le détecteur tourne d'un angle 2θ . Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0,1 et 4,5 Å. Lorsque le faisceau monochromatique de lumière est envoyé sur l'échantillon, si le milieu est cristallin, on observe une diffraction des rayons X. En d'autres termes on observe une diffusion des rayons X qui résulte des interactions onde/électrons des atomes. Les rayons X diffusés par l'échantillon suivent la relation de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{éq VII. 18})$$

λ est la longueur d'onde de rayonnement incident monochromatique ; d_{hkl} est la distance interréticulaire (entre les plans); θ est l'angle que fait le rayon incident avec les plans réticulaires. L'enregistrement des différents pics sur le spectre intensité en fonction de 2θ permet de caractériser un matériau par indexation automatique puis comparaison avec une banque de données.

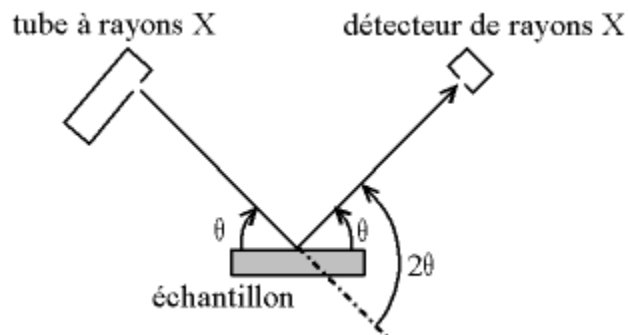


Schéma 10: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre

VII.4.2.2. Microscope électronique à balayage et spectroscopie des rayons X à énergie dispersive :

La morphologie et la taille des grains des dépôts ont été déterminées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEG-SEM) (Philips XL30) équipé d'un spectroscope à énergie dispersive.

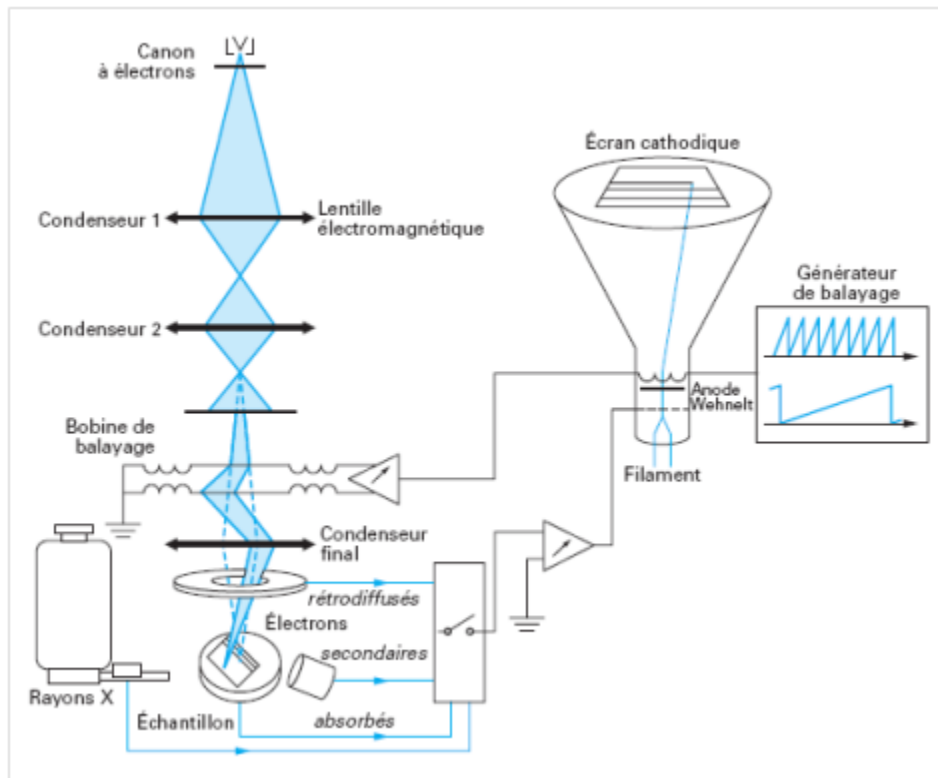


Schéma 11 : Principe de fonctionnement d'un microscope à balayage électronique[206]

La microscopie électronique à balayage (désignée généralement par le sigle anglo-saxon SEM : *Scanning Electron Microscopy*) est une technique qui permet de former une image d'un échantillon à partir d'un pinceau d'électrons très fin presque parallèle qui balaye l'échantillon et permet à partir des électrons secondaires émis par l'échantillon de former une image point par point (Schéma 11) [206].

Le microscope électronique à balayage permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief avec :

- un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm (et même voisin ou inférieur à 1 nm avec les sources d'électrons par émission de champ)
- un grandissement efficace de 10 000 à 40 000 (et au-delà de 100 000 en émission de champ)
- une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal.

On parle de microscope électronique un balayage couplé à un spectroscope de rayon X à énergie dispersive (Energy Dispersive Spectrometry : EDS) lorsque ce dernier est équipé d'un détecteur de rayons X pour la microanalyse élémentaire. Il s'agit le plus souvent d'un détecteur sélectif en énergie, semi-conducteur constitué d'une jonction p-n, soit en germanium, soit plus couramment en silicium dopé au lithium (spectrométrie Si(Li) sélective en énergie). Ce type de détecteur permet d'acquérir un spectre caractéristique en une seule acquisition pour réaliser une analyse chimique élémentaire de l'échantillon.

VII.4.2.3. Spectrométrie d'absorption atomique :

Les analyses de spectrométrie d'absorption atomique pour la détermination des rendements faradiques de dépôt électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Varian AA240FS.

➤ **Principe de fonctionnement :**

Lorsqu'on excite un atome se trouvant à l'état fondamental, celui-ci peut passer dans un état excité à condition qu'on lui fournisse un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental. Les figures 74 et 75 schématisent le principe de l'absorption atomique.

Lorsqu'on fournit un photon d'énergie capable de faire passer l'atome de l'état fondamental à l'état excité, ce photon peut être absorbé par l'atome à condition que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie entre les deux états.

$$h\nu = E_1 - E_0 = E_1 \quad (\text{éq VII. 19})$$

L'analyse par spectrométrie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

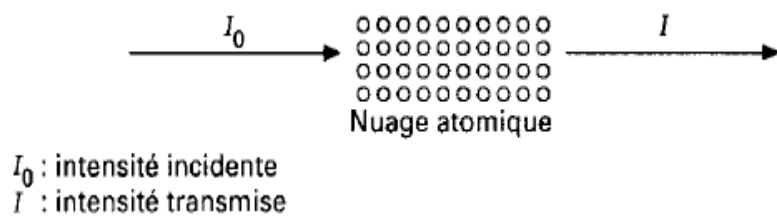


Figure 74: Principe général de l'absorption atomique[207]

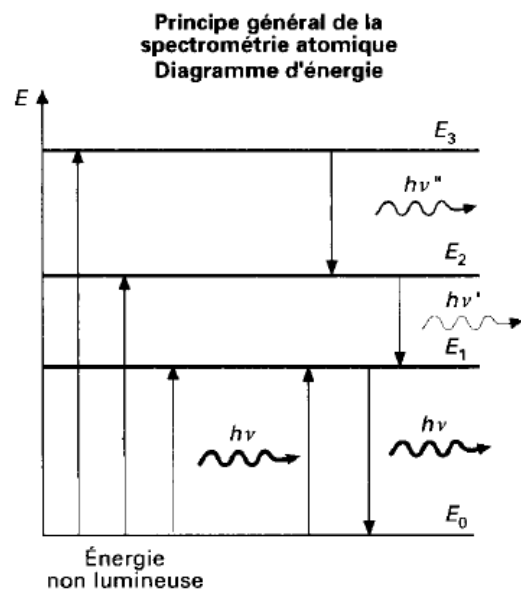


Figure 75: Schéma simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques [207].

BIBLIOGRAPHIE

1. Buchert M., Schüler D., Blecher D., *Critical Metals for Future Sustainable Technology and their Recycling Potential*. United Nations Environment Programme, July 2009. (Accédé le 31/03/12) via URL [http://www.unep.fr/shared/publications/pdf/DITx1202xPA-Critical Metals and their Recycling Potential.pdf](http://www.unep.fr/shared/publications/pdf/DITx1202xPA-Critical%20Metals%20and%20their%20Recycling%20Potential.pdf).
2. George M. W., *Indium*. United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2005: p. 80. (Accédé le 31/03/12) via URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs05.pdf>
3. Hocquard C., Guyonnet D., *Recyclage des métaux rares. Contexte et besoins*. Environnement et Technique, 2010. **293**, p. 23-28.
4. Chen H. W., *Gallium, Indium, and Arsenic Pollution of Groundwater from a Semiconductor Manufacturing Area of Taiwan*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006. **77**(2): p. 289-296.
5. Streetman B. G. and Banerjee S., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall, New York 2000.
6. Koch V. R., Nanjundiah C., Carlin R. T., World Patent WO9702252, 1997.
7. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D., *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. Green Chemistry, 2001. **3**(4): p. 156-164.
8. Abedin S. Z. E., Polleth M., Meiss S. A., Janek J., Endres F., *Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials*. Green Chemistry, 2007. **9**(6): p. 549-553.
9. *Indium*. CRC Handbook of chemistry and Physics, Edition 2009-2010: p. 4-18.
10. Schwarz-S. U., Herzig P. M., *Indium geology mineralogy, and economy*. Indium geology mineralogy, and economy 2002: p. 170-171. Springer, Heidelberg, Germany.
11. AXT to ship six-inch indium phosphide wafers. Performance Materials, July 8 2002. **17**(13): p. 5.
12. Blazy P., Jdid E.-A., *Métallurgie de l'indium*. Techniques de l'ingénieur 2009. **M 2 368**: p. 1-12.
13. Jorgensen J. D., *indium*. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2004. **Open-File Report 2004-1300**. (Accédé le 31/03/12) via URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs04.pdf>
14. Briskey J. A., *Indium in lead-zinc and other mineral deposits*. USGS 2005. **Open file report 2005-1209**. (Accédé le 31/03/12) via URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1209/2005-1209.pdf>
15. Carlin J. F., *Indium*. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2006: p. 82-83. (accédé le 31/03/12) via URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs06.pdf>
16. Amy C. T., *Indium*. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012. (accédé le 02/06/12) <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2012-indium.pdf>
17. Monier V. V. E., Cassowitz L., Massari F., Deprouw A., *Etude potentiel de recyclage de certains métaux rares synthèse*. Rapport ADEME, juillet 2010.

18. Tolcin A. C., *Indium*. United Nations Geological Survey January 2010. Mineral Commodity summaries : p. 74-75. (Accédé le 31/03/12) via URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2010-indiu.pdf>
19. Cotton F. A., Wilhinson G., *Advanced Inorganic Chemistry* 5th edition, Edition John Wiley and Sons New-York 1988. **Chap 7**.
20. Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Edition Gauthier Villars & C^{ie}, Paris, 1963: p. 436-442.
21. CRC Handbook of chemistry and Physics Edition Weast R. C., CRC Press, USA, 1974: p. D-61.
22. Clarke J. H. R. and Hester R. E., *Inorganic Chemistry*, 1969. **8**: p. 1113.
23. Bouteillon J. M. J., Poignet J. C., Reydet A., *Journal of The Electrochemical Society*, 1992. **139**(1): p. 1-5.
24. Hamer W., Malmberg M., Rubin B., *Journal of The Electrochemical Society*, 1956. **103**(1): p. 8-16.
25. Bard A. J., *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Edition Dekker M., New York 1976. **Chap VI. 1**: p. 4.
26. Laitinen H. A., Liu C. H., *Journal of the American Chemical Society*, 1958. **80**: p. 1015.
27. Castrillejo Y., Bermejo M. R., Martínez A. M., Abejón C., Sánchez S., Picard G. S., *Electrochemical behaviour of indium ions in molten equimolar CaCl₂-NaCl mixture at 550° C*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(1): p. 65-73.
28. Liu J. S.-Y., Sun I.-W., *Electrochemical Study of the Properties of Indium in Room Temperature Chloroaluminate Molten Salts*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997. **144**(1): p. 140-145.
29. Yang M.-H., Sun I.-W., *Electrochemical Study of Indium in a Water-Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride/Tetrafluoroborate Room Temperature Ionic Liquid*. *Journal of Chinese Chemical Society*, 2004. **51**: p. 253-260.
30. Abedin S. Z. E., Saad A. Y., Farag H. K., Borisenko N., Liu Q. X., Endres F., *Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(8): p. 2746-2754.
31. Shivagan D. D., Dale P. J., Samantilleke A. P., Peter L. M., *Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes*. *Thin Solid Films*, 2007. **515**(15): p. 5899-5903.
32. Hsiu S.-I., Tai C.-C., Sun I. W., *Electrodeposition of palladium-indium from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(13): p. 2607-2613.
33. Yang M.-H., Yang M.-C., Sun I.-W., *Electrodeposition of Indium Antimonide from the Water-Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride/Tetrafluoroborate Ionic Liquid*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(8): p. C544-C548.
34. Carpenter M. K., Verbrugge M. W., *Journal of Materials Research*, 1994. **9**(10): p. 2584-2591.
35. Lourié Y., *Aide-mémoire de chimie analytique*, Edition Mir, 1975.
36. Apperley D. C., Hardacre C., Licence P., Murphy R. W., Plechkova, N. V., Seddon K. R., Srinivasan G., Swadzba-K. M., Villar-G. I. J., *Speciation of chloroindate(III) ionic liquids*. *Dalton Transactions*, 2010. **39**(37): p. 8679-8687.

37. Yang J.-Z., Tian P., Xu W.-G., Xu B., Liu S.-Z., *Studies on an ionic liquid prepared from InCl_3 and 1-methyl-3-butylimidazolium chloride*. *Thermochimica Acta*, 2004. **412**(1-2): p. 1-5.
38. Tanaka A., *Toxicity of indium arsenide, gallium arsenide, and aluminium gallium arsenide*. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004. **198**(3): p. 405-411.
39. Tanaka A., Hirata M., Omura M., Inoue N., Ueno T., Homma T., Sekizawa K., *Pulmonary Toxicity of Indium-Tin Oxide and Indium Phosphide after Intratracheal instillations into the lung of Hamsters*. *Journal of Occupational Health*, 2002. **44**: p. 99-102.
40. Blazka M. E., Tepper J. S., Dixon D., Winsett D. W., Oconnor R. W., Luster M. I., *Pulmonary Response of Fischer 344 Rats to Acute Nose-Only Inhalation of Indium Trichloride*. *Environmental Research*, 1994. **67**(1): p. 68-83.
41. Homma T., Ueno T., Sekizawa K., Tanaka A., Hirata M., *Interstitial Pneumonia developed in a worker Dealing with Particles Containing Indium-Tin Oxide* *Journal of Occupational Health*, 2003. **45**: p. 137-139.
42. Directive européenne, *Liste des valeurs limite d'expositions professionnel aux agents chimiques*. Arrêté royal (Belgique) du 11 mars 2002. (Accédé le 31/03/12) via URL: www.emploi.belgique.be/WorkArea/DownloadAsset.aspx?id=2162
43. Tanaka A., Hirata M., Kiyohara Y., Nakano M., Omae K., Shiratani M., Koga K., *Review of pulmonary toxicity of indium compounds to animals and humans*. *Thin Solid Films*, 2010. **518**(11): p. 2934-2936.
44. *Recyclage de l'indium de l'écran LCD*. Bulletin-électronique, 2007. **BE Japon numéro 461 (26/10/2007)**. (Accédé le 31/03/12) via URL : <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/51583.htm>
45. Welslau G., Kraus H. H., *Déchets électroniques*. Direction générale des études du parlement Européen 1998. **PE 167.543**. (Accédé le 31/03/12) via URL : www.europarl.europa.eu/workingpapers/envi/pdf/brief3fr_fr.pdf
46. Cui J., Zhang L., *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **158**(2-3): p. 228-256.
47. Andrews D., Raychaudhuri A., Frias C., *Environmentally sound technologies for recycling secondary lead*. *Journal of Power Sources*, 2000. **88**(1): p. 124-129.
48. Morin D., Lips A., Pinches T., Huisman J., Frias C., Norberg A., Forssberg E., *BioMinE - Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe*. *Hydrometallurgy*, 2006. **83**(1-4): p. 69-76.
49. *Japan recycles to be resource-rich*. III-Vs Review, 2005. **18**(6): p. 5.
50. *Sharp succeeds in recycling indium from LCD panels*. Japan for Sustainability, 2005. (Accédé le 31/03/12) via URL : www.japanfs.org/en/pages/026099.html
51. Inoue K., Yoshizuka K., Yamaguchi S., *Solvent extraction of indium with trialkylphosphine oxide from sulfuric acid solutions containing chloride ion*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1994. **27**(6): p. 737-741.
52. Inoue K., Nishiura M., Hawakita H., Ohto K., Harada H., *Recovery of indium from spent flat-panel display with solvent-impregnated resins*. *International solvent extraction conference 2008*. **1** : p. 317-322.
53. Kubota F., Shimobori Y., koyanagi Y., Nakashima K., Shimojo K., Kamiya N., Nakashima K., *Extraction behaviour of indium with TOPO into ionic liquids*. *Solvent Extraction Research and Development*, Japan, 2009. **16**: p. 151-155.

54. Rodriguez M. A., *Contribution à l'extraction liquide-liquide de l'indium (III) en milieu mixte acide chlorhydrique-acide sulfurique. Application à la valorisation des suies d'usines métallurgiques*. Thèse, 1992.
55. Paiva A. P., *Separation science and technology*, 2001. **36**(7): p. 1395-1419.
56. Irving H., Edgington D. N., *The extraction of some metal chlorides into tri-n-butyl phosphate*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959. **10**(3-4): p. 306-318.
57. De A. K., Sen A. K., *Solvent extraction and separation of gallium(III), indium(III), and thallium(III) with tributylphosphate*. *Talanta*, 1967. **14**(6): p. 629-635.
58. Golinski M., *International Sovent Extraction Conference (ISEC'71) 1971*: p. 603.
59. Hasegawa Y., Shimada T., Niitsu M., *Solvent extraction of 3B group metal ions from hydrochloric acid with trioctylphosphine oxide*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1980. **42**(10): p. 1487-1489.
60. Tomii K., Hideyuki T., *Solvent extraction recovery process for indium*. US Patent 4292284 1981.
61. Sato T., Sato K., *Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds*. *Hydrometallurgy*, 1992. **30**(1-3): p. 367-383.
62. Golinski M., *Extraction of tin and indium from hydrochloric acid solutions*. *Nukleonika*, 1972. **17**(9): p. 439-450.
63. Chou W.-L., Huang Y.-H., *Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **172**(1): p. 46-53.
64. Cote G., *Extraction liquide-liquide (présentation générale)*. *Techniques de l'ingénieur*, 1998. **J 2760**.
65. Rice N. M., Irving H. M. N. H., Leonard M. A., *Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction)*. *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 1993. **65**(11): p. 2373-2396.
66. Papaiconomou N., Lee J.-M., Salminen J., von Stosch M., Prausnitz J. M., *Selective Extraction of Copper, Mercury, Silver, and Palladium Ions from Water Using Hydrophobic Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(15): p. 5080-5086.
67. Xie L.-L., Favre-R. A., Wang X.-X., Fu X., Pellet-R. S., Toussaint G., Geantet C., Vrinat M., Lemaire M., *Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride*. *Green Chemistry*, 2008. **10**(5): p. 524-531.
68. Schulz W. W., Navratil J. D., *Science and technology of tributyl phosphate: Synthesis, properties, reactions and analysis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984. **Vol I** p. 335.
69. Schulz W. W., Navratil J. D., *Science and technology of tributyl phosphate: Selected technical and industrial uses*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987. **Vol II**(Part A et B): p. 127 et 146.
70. Schulz W. W., Burger L. L., Navratil J. D., *Science and technology of tributyl phosphate: application of tributyl phosphate in nuclear fuel processing*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990. **Vol III**: p. 260.
71. Lo T. C., Baird M. H. I., Hanson C., *Handbook of solvent extraction*. John Wiley & Sons, New York, 1983: p. 980.
72. Alegret S., *developments in solvent extraction*. Ellis Horwood, Chichester, 1988: p. 221.

73. Daamach S., Cote G., Bauers D., *extraction du palladium (II) par les sulfures de dialkyle et les sulfures de trialkylphosphine: nature des complexes formés en milieu acide chlorhydrique et valeurs des constantes d'extraction*. Comptes rendus des Académies des Sciences Paris, 1987. **tome 304, Série II (15)**: p. 889-892.
74. Cote G., Jakubiak A., Bauers D., Szymanowski J., Mokili B., Poitrenaud C., *Modelling of extraction equilibrium for copper extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant water activity and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in the aqueous solution*. Solvent Extraction and Ion exchange, 1994. **12(1)**: p. 99-120.
75. Cote G., Jakubiak A., *Modelling of extraction equilibrium for zinc(II) extraction by a bibenzimidazole type reagent (ACORGA ZNX 50) from chloride solutions*. Hydrometallurgy, 1996. **43(1-3)**: p. 277-286.
76. Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*. 2003: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany.
77. Dai S., Ju Y. H., Barnes C. E., *Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids [dagger]*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1999(8): p. 1201-1202.
78. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M., Griffin S. T., Rogers R. D., *Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39(10)**: p. 3596-3604.
79. Dai S., Ju Y. H., Barnes C. E., *Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids [dagger]*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1999(8): p. 1201-1202.
80. Visser A. E., Swatloski R. P., Hartman D. H., Huddleston J. G., Rogers R. D., *Calixarenes as Ligands in Environmentally-Benign Liquid-Liquid Extraction Media*. In Calixarenes for Separations. 2000, American Chemical Society. p. 223-236.
81. Chun S., Dzyuba S. V., Bartsch R. A., *Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether*. Analytical Chemistry, 2001. **73(15)**: p. 3737-3741.
82. Giridhar P., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva R. P. R., *Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase*. Hydrometallurgy, 2006. **81(1)**: p. 30-39.
83. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A. D. Jr., Rogers R. D., *Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions*. Chemical Communications, 2001(1): p. 135-136.
84. Ouadi A., Klimchuk O., Gaillard C., Billard I., *Solvent extraction of U(VI) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups*. Green Chemistry, 2007. **9(11)**: p. 1160-1162.
85. Hérault P., *Process of preparing aluminium-bronze and other alloys*. Brevet N°387,876, 14 Août 1888.
86. Béranger G., Mazille H., *Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements. Introduction*. Techniques de l'ingénieur, 2005. **M1424**.

87. Mengoli G., Musiani M. M., Paolucci F., *Synthesis of InAs and InAs_{1-x}Sb_x from electrodeposited layers of indium, arsenic and As-Sb alloy*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **332**(1-2): p. 199-211
88. Prosini P. P., Addonizio M. L., Antonaia A., Loreti S., *Electrodeposition of copper-indium alloy under diffusion-limiting current control*. Thin Solid Films, 1996. **288**(1-2): p. 90-94.
89. Munoz A. G., Saidman S. B., Bessone J. B., *Electrodeposition of Indium onto Vitreous Carbon from Acid Chloride Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(6): p. 2123-2130.
90. Massaccesi S., Sanchez S., Vedel J., *Electrodeposition of indium selenide In₂Se₃*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. **412**(1-2): p. 95-101.
91. Valderrama R. C., Miranda H. M., Sebastian P. J., Ocampo A. L., *Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(10): p. 3714-3721.
92. Mohamedi M., Bouteillon J., Poignet J. C., *Electrochemical impedance spectroscopy study of indium couples in LiCl-KCl eutectic at 450 °C*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(9): p. 1495-1504.
93. Mohamedi M., Martinet S., Bouteillon J., Poignet J. C., *Comprehensive examination of the electrochemistry of indium in the molten LiCl-KCl eutectic*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(5): p. 797-803.
94. Castrillejo Y., García M. A., Barrado E., Pasquier P., Picard G., *Chemical and electrochemical behaviour of indium ions in the ZnCl₂-2NaCl melt at 450 °C*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(17): p. 2731-2738.
95. Santarini G., *Sels fondus : Les problèmes de corrosion et d'électrometallurgie dans le domaine nucléaire*. Journal of Nuclear Materials, 1981. **99**(2-3): p. 269-283.
96. Wilkes J. S., *A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents*. Green Chemistry, 2002. **4**(2): p. 73-80.
97. Welton T., *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(8): p. 2071-2084.
98. Walden P., *Ueber die molekulargrösse und elektrische leitfähigkeit einiger geschmolzenen salze*. Bulletin de l'Académie Imperiale des Sciences de St.-Petersburg, 1914: p. 1800.
99. Hurley F. H., Wler Jr. T. P., *Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts*. Journal of The Electrochemical Society, 1951. **98**(5): p. 203-206.
100. Hurley F. H. and Wler Jr. T. P., *The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature*. Journal of The Electrochemical Society, 1951. **98**(5): p. 207-212.
101. Gale R. J., Osteryoung R. A., *Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in Ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(10): p. 2167-2172.
102. Gale R. J., Osteryoung R. A., *Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(6): p. 1603-1605.

103. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L., *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts : a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*. Inorganic Chemistry, 1982. **21**(3): p. 1263-1264.
104. Wilkes J. S., Zaworotko M. J., *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
105. Cravotto G., Gaudino E., Boffa L., Lévêque J.-M., Estager J., Bonrath W., *Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes*. Molecules, 2008. **13**(1): p. 149-156.
106. El Seoud O. A., Koschella A., Fidale L. C., Dorn S., Heinze T., *Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry : A Window of Opportunities*. Biomacromolecules, 2007. **8**(9): p. 2629-2647.
107. Seddon K. R., Stark A., Torres M.-J., *Influence of chloride, water and organic solvents on physical properties of ionic liquids*. Pure and Applied Chemistry, 2000. **73**(12): p. 2275.
108. Stark A., Behrend P., Braun O., Muller A., Ranke J., Ondruschka B., Jastorff B., *Purity specification methods for ionic liquids*. Green Chemistry, 2008. **10**(11): p. 1152-1161.
109. Billard I., Moutiers G., Labet A., Azzi E. A., Gaillard C., Mariet C., Lützenkirchen K., *Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid : Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(5): p. 1726-1733.
110. Berthier D., Varenne A., Gareil P., Digne M., Lienemann C.-P., Magna L., Bourigou-O. H., *Applications of Ionic Liquids in Extraction, Chromatography, and Electrophoresis*. Analyst, 2004. **129**: p. 1257-1261.
111. Rogers R. D., Seddon K. R., *Chemistry: Ionic Liquids-Solvents of the Future?* Science, 2003. **302**(5646): p. 792-793.
112. Hagiwara R., Ito Y., *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **105**(2): p. 221-227.
113. Endres F., Abbott A. P., MacFarlane D. R., *Electrodeposition from ionic liquids*. WILEY-VCH, 2008. Weinheim, Germany.
114. Larsen A. S., Holbrey J. D., Tham F. S., Reed C. A., *Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(30): p. 7264-7272.
115. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R., *Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(44): p. 8858-8864.
116. Carda-B. S., Berthod A., Armstrong D. W., *Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **375**(2): p. 191-199.
117. MacFarlane D. R., Meakin P., Sun J., Amini N., Forsyth M., *Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(20): p. 4164-4170.
118. Ngo H. L., Lecompte K., Hargens L., McEwen A. B., *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*. Thermochimica Acta, 2000. **357-358**: p. 97-102.

119. Sheldon R., *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chemical Communications, 2001(23): p. 2399-2407.
120. Noda A., Hayamizu K., Watanabe M., *Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(20): p. 4603-4610.
121. Suarez P. A. Z., Einloft S., Dullius J. E. L., De Souza R. F., Dupont J., *Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1998. **95**(7): p. 1626-1639.
122. Moutiers G., Billard I., *Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie*. Techniques de l'ingénieur, 2005. **AF 6 712**: p. 1-16.
123. Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(5): p. 1168-1178.
124. Widegren J. A., Laesecke A., Magee J. W., *The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids*. Chemical Communications, 2005(12): p. 1610-1612.
125. Buzzeo M. C., Evans R. G., Compton R. G., *Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry-A Review*. A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 2004. **5**(8): p. 1106-1120.
126. Fredlake C. P., Crosthwaite J. M., Hert D. G., Aki S. N. V. K., Brennecke J. F., *Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004. **49**(4): p. 954-964.
127. Villagrán C., Deetlefs M., Pitner W. R., Hardacre C., *Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(7): p. 2118-2123.
128. Swatoski R. P., Holbrey J. D., Rogers R. D., *Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. Green Chemistry, 2003. **5**(4): p. 361-363.
129. Aggarwal V. K., Emme I., Mereu A., *Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis-Hillman reaction*. Chemical Communications, 2002(15): p. 1612-1613.
130. Baker S. N., Baker G. A., Bright F. V., *Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry' and 'wet' 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with $E_T(30)$ and Kamlet-Taft polarity scales*. Green Chemistry, 2002. **4**(2): p. 165-169.
131. Reichardt C., *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*. Chemical Reviews, 1994. **94**(8): p. 2319-2358.
132. Reichardt C., *Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes*. Green Chemistry, 2005. **7**(5): p. 339-351.
133. Park S., Kazlauskas R. J., *Improved Preparation and Use of Room-Temperature Ionic Liquids in Lipase-Catalyzed Enantio- and Regioselective Acylations*. The Journal of Organic Chemistry, 2001. **66**(25): p. 8395-8401.

134. Chiappe C., Pieraccini D., *Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor-Acceptor Complex between 4,4'-bis(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(14): p. 4937-4941.
135. Dzyuba S. V., Bartsch R. A., *Expanding the polarity range of ionic liquids*. Tetrahedron Letters, 2002. **43**(26): p. 4657-4659.
136. Muldoon M. J., Gordon C. M., Dunkin I. R., *Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2001(4): p. 433-435.
137. Yoshizawa M., Xu W., Angell C. A., *Ionic Liquids by Proton Transfer : Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔP_{ka} from Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(50): p. 15411-15419.
138. MacFarlane D. R., Pringle J. M., Johansson K. M., Forsyth S. A., Forsyth M., *Lewis base ionic liquids*. Chemical Communications, 2006(18): p. 1905-1917.
139. Villagr n C., Banks C. E., Hardacre C., Compton R. G., *Electroanalytical Determination of Trace Chloride in Room-Temperature Ionic Liquids*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(7): p. 1998-2003.
140. Randstr m S., Montanino M., Appetecchi G. B., Lagergren C., Moreno A., Passerini S., *Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6397-6401.
141. Randstr m S., Appetecchi G. B., Lagergren C., Moreno A., Passerini S., *The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(4): p. 1837-1842.
142. O'Mahony A. M., Silvester D. S., Aldous L., Hardacre C., Compton R. G., *Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(12): p. 2884-2891.
143. Lewandowski A., Stepniak I., *Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(19): p. 4215-4218.
144. Noda A., Watanabe M., *Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(8-9): p. 1265-1270.
145. Fuller J., Carlin R. T., Osteryoung R. A., *The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(11): p. 3881-3886.
146. Suarez P. A. Z., Selbach V. M., Dullius J. E. L., Einloft S., Piatnicki C. M. S., Azambuja D. S., De Souza R. F., Dupont J., *Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(16): p. 2533-2535.
147. Sakaebe H., Matsumoto H., *N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**(7): p. 594-598.

148. McFarlane D. R., Sun J., Golding J., Meakin P., Forsyth M., *High conductivity molten salts based on the imide ion*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1271-1278.
149. Barisci J. N., Wallace G. G., MacFarlane D. R., Baughman R. H., *Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 2004. **6**(1): p. 22-27.
150. Legeai S., Diliberto S., Stein N., Boulanger C., Estager J., Papaiconomou, Nicolas, Draye, Micheline, *Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(11): p. 1661-1664.
151. Ignat'ev N. V., Welz-B. U., Kucheryna A., Bissky G., Willner H., *New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005. **126**(8): p. 1150-1159.
152. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M., *Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(12): p. 4368-4372.
153. Abbott A. P., Ryder K. S., Nig U., *Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids*. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008. **86**: p. 196-204.
154. Zhang S., Zhang C. Z., *Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature*. *Green Chemistry*, 2002. **4**(4): p. 376-379.
155. Whitehead J. A., Lawrance G. A., McCluskey A., *'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid*. *Green Chemistry*, 2004. **6**(7): p. 313-315.
156. Zhao D., Li H., Zhang J., Fu L., Liu M., Fu J., Ren P., *Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids*. *Carbohydrate Polymers*. **87**(2): p. 1490-1494.
157. Lan W., Liu C.-F., Yue F.-X., Sun R.-C., Kennedy J. F., *Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid*. *Carbohydrate Polymers*. **86**(2): p. 672-677.
158. Peng J., Deng Y., *Catalytic Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids*. *Tetrahedron Letters*, 2001. **42**(3): p. 403-405.
159. Plechkova N. V., Seddon K. R., *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(1): p. 123-150.
160. Abbott A. P., McKenzie K. J., *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. **8**(37): p. 4265-4279.
161. Abedin S. Z. E., Moustafa E. M., Hempelmann R., Natter H., Endres F., *Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids*. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2006. **7**(7): p. 1535-1543.
162. Katayama Y., Morita T., Yamagata M., Miura T., *Electrodeposition of metallic lithium on a tungsten electrode in 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfone)imide room temperature molten salt*. *Electrochemistry (Tokyo, jpn)*, 2003. **71**(12): p. 1033.
163. Chauvin Y., Olivier H., Wyrvalski C. N., Simon L. C., De Souza R. F., *Oligomerization of n-Butenes Catalyzed by Nickel Complexes Dissolved in Organochloroaluminate Ionic Liquids*. *Journal of Catalysis*, 1997. **165**(2): p. 275-278.
164. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I., *Ionic liquids as electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.

165. Yue C., Fang D., Liu L., Yi T.-F., *Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions*. Journal of Molecular Liquids. **163**(3): p. 99-121.
166. Papaiconomou N., Estager J., Traore Y., Bauduin P., Bas C., Legeai S., Viboud S., Draye M., *Synthesis, Physicochemical Properties, and Toxicity Data of New Hydrophobic Ionic Liquids Containing Dimethylpyridinium and Trimethylpyridinium Cations*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. **55**(5): p. 1971-1979.
167. Forsyth S., Golding J., MacFarlane D. R., Forsyth M., *N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(10-11): p. 1753-1757.
168. Varma R. S., Namboodiri V. V., *An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves*. Chemical Communications, 2001(7): p. 643-644.
169. Ju Y., Varma R. S., *Aqueous N-Heterocyclization of Primary Amines and Hydrazines with Dihalides: Microwave-Assisted Syntheses of N-Azacycloalkanes, Isoindole, Pyrazole, Pyrazolidine, and Phthalazine Derivatives*. The Journal of Organic Chemistry, 2006. **71**(1): p. 135-141.
170. Deetlefs M., Seddon K. R., *Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation*. Green Chemistry, 2003. **5**(2): p. 181-186.
171. Hapiot, P., Lagrost C., *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids*. Chemical Reviews, 2008. **108**(7): p. 2238-2264. Hapiot P., Lagrost C., *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids*. Chemical Reviews, 2008. **108**(7): p. 2238-2264.
172. Zhou Z.-B., Matsumoto H., Tatsumi K., *Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties*. Chemistry-A European Journal, 2006. **12**(8): p. 2196-2212.
173. Salminen J., Papaiconomou N., Kumar R. A., Lee J.-M., Kerr J., Newman J., Prausnitz J. M., *Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2007. **261**(1-2): p. 421-426.
174. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K., Susan Md. A. B. H., Watanabe M., *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(42): p. 16593-16600.
175. Bazito F. F. C., Kawano Y., Torresi R. M., *Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(23): p. 6427-6437.
176. Fischer L., Falta T., Koellensperger G., Stojanovic A., Kogelnig D., Galanski M., Krachler R., Keppler B. K., Hann S., *Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water*. Water Research, 2011. **45**(15): p. 4601-4614.
177. Seward T. M., Henderson C. M. B., Charnock J. M., *Indium(III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350°C : an EXAFS study*. Chemical Geology, 2000. **167**(1-2): p. 117-127.
178. Good M. L., Holland F. F. Jr., *Extraction of In(III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long chain alkyl amines and quaternary salts*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(2): p. 321-327.

179. Gunawardena G., Pletcher D., Razaq A., *The electrodeposition of indium onto vitreous carbon from acidic chloride media*. Journal of Electroanalytical Chemistry 1984. **164**(2): p. 363-367.
180. Visco R. E., *The Indous Ion: An Intermediate in the Electrochemical Oxidation of Indium Metal*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112**(9): p. 932-937.
181. Miller B., Visco R. E., *Ring-Disk Amperometry: A Study of Indium Dissolution*. Journal of The Electrochemical Society, 1968. **115**(3): p. 251-258.
182. Piercy R., Hampson N. A., *The indium electrode in perchlorate electrolytes: A rotating disc and impedance study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1974. **57**(3): p. 297-308.
183. Piercy R., Hampson N. A., *The electrochemistry of indium*. Journal of Applied Electrochemistry, 1975. **5**(1): p. 1-15.
184. Piercy R., Hampson N. A., *The indium electrode in chloride electrolytes: A kinetic study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1975. **59**(3): p. 261-271.
185. Tachikawa N., Serizawa N., Katayama Y., Miura T., *Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a hydrophobic room-temperature ionic liquid*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6530-6534.
186. Ciufolini M. A., Rivera-F. M. A., Zuzukin V., Whitmire K. H., *Origin of Regioselectivity in Paterno-Buechi Reactions of Benzoquinones with Alkylidenecycloalkanes*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(4): p. 1272-1277.
187. D'Anna F., Frenna V., Noto R., Pace V., Spinelli D., *Study of Aromatic Nucleophilic Substitution with Amines on Nitrothiophenes in Room-Temperature Ionic Liquids: Are the Different Effects on the Behavior of para-Like and ortho-Like Isomers on Going from Conventional Solvents to Room-Temperature Ionic Liquids Related to Solvation Effects?* The Journal of Organic Chemistry, 2006. **71**(14): p. 5144-5150.
188. Bouteillon J., Poignet J. C., *Constantes électrochimiques des sels fondus*. Techniques de l'ingénieur, 1996. **K 825**.
189. Chen P.-Y., Sun I.W., *Electrochemistry of Cd(II) in the basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate room temperature molten salt*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(19): p. 3163-3170.
190. Pauliukaite R., Doherty A. P., Murnaghan K. D., Brett C. M. A., *Characterisation and application of carbon film electrodes in room temperature ionic liquid media*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **616**(1-2): p. 14-26.
191. Wei Y., Shao C., Hufeng H., *Voltammetric response and electrochemical properties of the $O_2/O_2^{\cdot -}$ couple in acetone*. Russian Journal of Electrochemistry, 2007. **43**(2): p. 178-183.
192. Wei Y., Zhang S., *Study on the electroreduction process of oxygen to superoxide ion by using acetylene black powder microelectrode*. Russian Journal of Electrochemistry, 2008. **44**(8): p. 967-971.
193. Fu Y.-C., Su Y.-Z., Zhang H.-M., Yan J.-W., Xie Z.-X., Mao B.-W., *An in situ scanning tunneling microscopic study of electrodeposition of bismuth on Au(1 1 1) in a 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid: Precursor adsorption and underpotential deposition*. Electrochimica Acta. **55**(27): p. 8105-8110.
194. Fukui R., Katayama Y., Miura T., *The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids*. Journal of The Electrochemical Society. **158**(9): p. D567-D572.

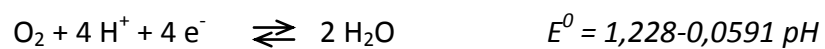
195. Estager J., *Méthodes d'activation non conventionnelles et solvants propres pour une chimie durable: Synthèse et valorisation organique des liquides ioniques*. Thèse, 2007: p. 39-42.
196. Loupy A., *Microwaves in organic Synthesis* Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
197. Bard J. A., Faulkner R. L., *Electrochimie-Principes, methodes et applications*. Paris Masson, 1983.
198. Randles J. E. B., *A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves*. Transactions of the Faraday Society, 1948. **44**: p. 327-338.
199. Matheson L. A., Nichols N., *The Cathode Ray Oscillograph Applied to the Dropping Mercury Electrode*. Transactions of The Electrochemical Society, 1938. **73**(1): p. 193-210.
200. Davis H. H., Seaborn J. E., *An improved Randles-type cathode-ray polarograph*. Electronic Engineering, 1953. **25**: p. 314-319.
201. Sevcik A., *oscillographic polarography with periodical triangular voltage*. Czechoslovak Chemical Communications, 1948. **13**: p. 349-377.
202. Berzins T., Delahay P., *Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(3): p. 555-559.
203. Delahay P., *Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(5): p. 1190-1196.
204. Bedioui F., *Voltampérométrie perfectionnement des techniques*. Techniques de l'ingénieur, 1999. **P2 128**.
205. Vittori O., *Polarographie*. Techniques de l'ingénieur, 1988. **P 2 135**.
206. Paqueton H. J. R., *Microscopie électronique à balayage (Principe et équipement)*. Techniques de l'ingénieur, 2006. **P865**.
207. Vandegans J., De Kersabiec A.-M., Hoenig M., *spectroscopie d'absorption atomique*. Techniques de l'ingénieur, 1997. **P2825**.

ANNEXE 1

Equilibres thermodynamiques régissant la stabilité des différentes formes chimiques de l'indium en milieu aqueux [19]

1.	$\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\text{pK}_a = 3,88$	
2.	$\text{InOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InO}_2^- + 3 \text{H}^+$	$\text{pK}_a = 6,79$	
3.	$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+$	$E^0 = -0,400 \text{ V/ENH}$	
4.	$\text{In}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+$	$E^0 = -0,443 \text{ V/ENH}$	
5.	$\text{InOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,330 - 0,0295 \text{ pH}$	
6.	$\text{InO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0,262 - 0,1182 \text{ pH}$	
7.	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$	$E^0 = -0,489 \text{ V/ENH}$	
8.	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{In} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,190 - 0,0591 \text{ pH}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}$
		$E^0 = -0,172 - 0,0591 \text{ pH}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
9.	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_a = 15,46$	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}$
		$\text{pK}_a = 17,3$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10.	$\text{In}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{InOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_a = 7,70$	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}$
		$\text{pK}_a = 9,54$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
11.	$2 \text{InO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_a = 34,1$	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}$
		$\text{pK}_a = 32,26$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
12.	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	$E^0 = -0,139 \text{ V/ENH}$	
13.	$\text{In}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	$E^0 = -0,312 \text{ V/ENH}$	
14.	$\text{InOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,266 - 0,0197 \text{ pH}$	
15.	$\text{InO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0,146 - 0,0788 \text{ pH}$	
16.	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{In}^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,216 - 0,0886 \text{ pH}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{ anhydre}$
		$E^0 = -0,189 - 0,0886 \text{ pH}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
17.	$\text{In} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{InH}$	$E^0 = -1,951 - 0,0391 \text{ pH}$	

Systèmes redox de l'eau :



ANNEXE 2

Formules chimiques et abréviations

Formules Chimiques :

Ag : Argent

AgCl : Chlorure d'argent

AlCl₃ : Trichlorure d'aluminium

C₂H₆SO: diméthylsulfoxyde

C₃H₇NO : diméthylformamide

CH₃CN : acétonitrile

CH₃OH : méthanol

(CH₃)₂CO: acétone

H₂O : eau

H₂SO₄ : acide sulfurique

HCl : acide chlorhydrique

HNO₃ : acide nitrique

In(OH)₃ : Hydroxyde d'indium

InCl₃.4H₂O : Trichlorure d'indium tétrahydraté

KCl : Chlorure de potassium

LiCl : Chlorure de lithium

NaCl : Chlorure de sodium

P₂O₅ : Pentoxyde de phosphore

Espèces chimiques :

Al³⁺ : ion aluminium

BF₄⁻ : anion tétrafluoroborate

Cl: chlore

Cr: chrome

F : fluor

Fe^{2+} : ion ferreux

H^+ : le proton

H_2 : dihydrogène

In : indium

In^{3+} : ion indium

InCl^{2+} : Le chlorure d'indium

InCl_2^+ : Le dichlorure d'indium

InCl_3 : Le trichlorure d'indium

InCl_4^- : Le tétrachlorure d'indium

InCl_5^{2-} : Le pentachlorure d'indium

InCl_6^{3-} : L'hexachlorure d'indium

$\text{In}(\text{NTf}_2)_3$: Le tri(bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure) d'indium

Ni : nickel

O_2 : Oxygène

OH^- : hydroxyde

PF_6^- : anion hexafluorophosphate

Pt : platine

S : soufre

Sn^{4+} : ion étain

Acronymes des liquides ioniques :

Anions :

BF_4^- : Le tétrafluoroborate

PF_6^- : L'hexafluorophosphate

NTf_2 : Le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure

OTf : Le trifluorométhylsulfonate

FAP : Le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate

Liquides ioniques :

B₄NNTf₂ : Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de tétrabutylammonium

BEPipBr : bromure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium

BEPipCl : chlorure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium

BEPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-éthylpipéridinium

BMImBF₄ : tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImBr : bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImCl : chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImI : iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImOTf : trifluorométhylsulfonate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMImPF₆ : hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMPipBr : bromure de N-butyl-N-méthylpipéridinium

BMPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de N-butyl-N-méthylpipéridinium

BMPyrroBr : bromure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

BMPyrroCl : chlorure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

BMPyrroNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

EMPyrroNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-éthyl-1-méthylpyrrolidinium

E₃HNNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de triéthylhexylammonium

E₄NNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de tétraéthylammonium

EEImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-éthyl-3-éthylimidazolium

EMI-Cl-BF₄ : tétrafluoroborate-chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMImBF₄ : tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMImBr : bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMImCl : chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMImI : iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMPyrroNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-éthyl-1-méthylpyrrolidinium

EOPipBr : bromure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium
EOPipCl : chlorure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium
EOPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-éthyl-1-octylpipéridinium
HMImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium
HMPipI : iodure de 1-hexyl-1-méthylpipéridinium
HMPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-hexyl-1-méthylpipéridinium
M₃PNNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de triméthylpropylammonium
MMImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-méthyl-3-méthylimidazolium
MOPipBr : bromure de 1-méthyl-1-octylpipéridinium
MOPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-méthyl-1-octylpipéridinium
MOPyrroBr : bromure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium
MOPyrroCl : chlorure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium
MOPyrroNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-méthyl-1-octylpyrrolidinium
MPPipNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-méthyl-1-propylpipéridinium
MOImBr : bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium
MOImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-octyl-3-méthylimidazolium
PMImBF₄ : tétrafluoroborate de 1-propyl-3-méthylimidazolium
PMImNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-propyl-3-méthylimidazolium
PMPyrroNTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1-méthyl-1-propylpyrrolidinium

Unités de mesure :

°C : degré Celsius

C : Coulomb

mC : millicoulomb

µm : micromètre

mV : millivolt

mA : milliampère

µA : microampère

Abréviations :

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Spectrométrie à Energie Dispersive

éq : équivalent molaire

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

LCD : Liquid Cristal Display (écran à cristaux liquide)

LED : Light-Emitting Diode (diode électroluminescente)

MEB: microscope électronique à balayage

OLED : Organic Light-Emitting Diode (diode électroluminescente organique)

PDA : Personal Digital Assistant (assistant numérique personnel)

pH : potentiel hydrogène

ppm : partie par million

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SAA : Spectroscopie d’Absorption Atomique.

UHQ : Ultra High quality

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine

TBP : Tributylphosphate

TSIL : Task Specific Ionic Liquid (liquide ionique à tâche spécifique)

CIS : Diséleniure de cuivre et d’indium

CIGS : Diséleniure de cuivre d’indium et de gallium

Minuscules latines :

a : activité chimique

\varnothing : diamètre de l’électrode de travail

i : courant

i_m : courant maximal

i_p : courant de pic

i_{ox} : courant d’oxydation

i_{Red} : courant de réduction

j : densité de courant

n : nombre d'électron(s) échangé(s) au cours d'une réaction redox

t : temps

v : vitesse de balayage en potentiel

x : distance à la surface de l'électrode

Majuscules latines :

A : surface de l'électrode indicatrice

C_{el} : concentration de l'espèce électroactive à l'interface électrode/solution

C^0 : concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution

C_{Ox} : concentration de l'espèce oxydée

C_{Red} : concentration de l'espèce réduite

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

E : potentiel

E_0 : potentiel standard

E_i : potentiel initial

E_f : potentiel final

E_{pic} : potentiel de pic

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague

F : constante de Faraday (96484,6 C)

K_{ext}° : constante thermodynamique d'extraction

K_{ext} : constante d'extraction apparente

Q_a : quantité d'électricité anodique

Q_c : quantité d'électricité cathodique

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température

Minuscules grecques :

α : coefficient de transfert électronique

δ : épaisseur de la couche de diffusion

η : viscosité dynamique de la solution

γ : coefficient d'activité molaire

∂ : dérivée partielle par rapport à une variable

